

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

Andrejus JEFIMOVAS

# STATYBINĖS MEDIENOS PIROLIZINIS ANGLĖJIMAS

DAKTARO DISERTACIJA

TECHNOLOGIJOS MOKSLAI,  
MEDŽIAGŲ INŽINERIJA (08T)



LEIDYKLA  
Vilnius TECHNIKA 2015

Disertacija rengta 2010–2015 metais Vilniaus Gedimino technikos universitete.

### **Vadovas**

prof. habil. dr. Romualdas MAČIULAITIS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – 08T).

Vilniaus Gedimino technikos universiteto Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

### **Pirmininkas**

dr. Rimvydas STONYS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – 08T).

### **Nariai:**

dr. Valentin ANTONOVIČ (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – 08T),

prof. dr. Albinas GAILIUS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – 08T),

prof. habil. dr. Aivaras KAREIVA (Vilniaus universitetas, chemija– 03P),

dr. Vida MALIENĖ (Liverpulio Džono Moreso universitetas, statybos inžinerija – 02T).

Disertacija bus ginama viešame Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje **2015 m. birželio 18 d. 14 val.** Vilniaus Gedimino technikos universiteto senato posėdžių salėje.

Adresas: Saulėtekio al. 11, LT-10223 Vilnius, Lietuva.

Tel.: (8 5) 274 4956; faksas (8 5) 270 0112; el. paštas doktor@vgtu.lt

Pranešimai apie numatomą ginti disertaciją išsiųsti 2015 m. gegužės 15 d.

Disertaciją galima peržiūrėti interneto svetainėje <http://dspace.vgtu.lt/> ir Vilniaus Gedimino technikos universiteto bibliotekoje (Saulėtekio al. 14, LT-10223 Vilnius, Lietuva).

VGTU leidyklos TECHNIKA 2317-M mokslo literatūros knyga

<http://leidykla.vgtu.lt>

ISBN 978-609-457-809-0

© VGTU leidykla TECHNIKA, 2015

© Andrejus Jefimovas, 2015

[andrejus.jefimovas@vgtu.lt](mailto:andrejus.jefimovas@vgtu.lt)

VILNIUS GEDIMINAS TECHNICAL UNIVERSITY

Andrejus JEFIMOVAS

# PYROLYTIC CHARRING OF TIMBER

DOCTORAL DISSERTATION

TECHNOLOGICAL SCIENCES,  
MATERIALS ENGINEERING (08T)



Vilnius TECHNICA 2015

Doctoral dissertation was prepared at Vilnius Gediminas Technical University in 2010–2015.

**Supervisor**

Prof Dr Habil Romualdas MAČIULAITIS (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – 08T).

The Dissertation Defence Council of Scientific Field of Materials Engineering of Vilnius Gediminas Technical University:

**Chairman**

Dr Rimvydas STONYS (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – 08T).

**Members:**

Dr Valentin ANTONOVIČ (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – 08T),

Prof Dr Albinas GAILIUS (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – 08T),

Prof Dr Habil Aivaras KAREIVA (Vilnius University, Chemistry – 03P),

Dr Vida MALIENĖ (Liverpool John Moores University, Civil Engineering – 02T).

The dissertation will be defended at the public meeting of the Dissertation Defence Council of Materials Engineering in the Senate Hall of Vilnius Gediminas Technical University at **2 p. m. on 18 June 2015**.

Address: Saulėtekio al. 11, LT-10223 Vilnius, Lithuania.

Tel.: +370 5 274 4956; fax +370 5 270 0112; e-mail: doktor@vgtu.lt

A notification on the intend defending of the dissertation was send on 15 May 2015.

A copy of the doctoral dissertation is available for review at the Internet website <http://dspace.vgtu.lt/> and at the Library of Vilnius Gediminas Technical University (Saulėtekio al. 14, LT-10223 Vilnius, Lithuania).

# Reziiumė

Disertacijoje nagrinėjamas neimpregnuotos ir antipireniniais bei antiseptiniais tirpalais impregnuotos skirtingų rūšių medienos degimo ir anglėjimo mechanizmas, priklausomai nuo aplinkos terpės, gesinimo sąlygų, antipireninių tirpalų panaudojimo. Šiuo metu atliekama nemažai mokslinių tyrimų su neimpregnuota ir antipireniniais tirpalais impregnuota mediena, daugiausiai dėmesio skiriant antipirenams kurti, jų efektyvumui tirti. Tačiau mažai dėmesio skiriama medienos degimo ir anglėjimo procesų ypatumams skirtingomis aplinkos sąlygomis išaiškinti, degančios medienos gesinimo efektyvumui nustatyti. Šie veiksniai taip pat lemia gaisro kilimo priežasties nustatymo tikslumą ir jo likvidavimo greitį, kas mažina patirtus nuostolius. Disertacijoje sprendžiamas uždavinys – ištirti neimpregnuotos ir antipireniniais tirpalais impregnuotos medienos anglėjimo ir degimo mechanizmą, priklausomai nuo aplinkos terpės ir gesinimo sąlygų.

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai, bendrosios išvados, naudotos literatūros ir autoriaus publikacijų disertacijos tema sąrašai.

Įvadiniamе skyriuje aptariama tiriamoji problema, darbo aktualumas, aprašomas tyrimų objektas, formuluojamas darbo tikslas bei uždaviniai, darbo mokslinis naujumas, darbo rezultatų praktinė reikšmė, ginamieji teiginiai. Įvado pabaigoje pristatomos disertacijos tema autoriaus paskelbtos publikacijos ir pranešimai konferencijose bei disertacijos struktūra.

Pirmasis skyrius skirtas literatūros analizei. Skyriaus pabaigoje pateikiamos išvados ir formuluojami disertacijos uždaviniai.

Antrajame skyriuje aprašytos tyrimams naudotos medžiagos ir tyrimų metodai, įranga.

Trečiajame skyriuje tiriami neimpregnuotos ir antipirenais impregnuotos medienos degimo ir anglėjimo procesų ypatumai, procesų priklausomybė nuo dujinės terpės; elektrinės talpos ir elektrinio laidumo kitimas, siekiant kokybiškai įvertinti antipirenų panaudojimą.

Darbo pabaigoje suformuluotos bendrosios išvados.

Disertacijos tema paskelbti penki straipsniai, iš jų du – straipsnių rinkiniuose, įtrauktuose į *Thomson ISI Web of Science* sąrašą ir du straipsniai – *Index Copernicus* tarptautinėje duomenų bazėje. Disertacijos tema perskaityti septyni pranešimai Lietuvos bei kitų šalių konferencijose.

# Abstract

The thesis analyses the combustion and charring mechanism for different species of natural as well as fire retardant and antiseptic solution treated wood depending on the environmental medium, extinguishing conditions and application of fire retardant solutions. Quite a number of scientific investigations are currently taking place with natural and fire retarder treated wood where the main attention is focused on creation of fire retarders and study of their efficiency. However, little attention is paid to finding out characteristics of wood combustion and charring processes under different environmental conditions and determining extinguishing efficiency of burning wood. These factors also affect accuracy of fire cause identification and rate of its liquidation which would reduce losses incurred. The thesis addresses the task to investigate the combustion and charring mechanism in untreated and fire retarder treated wood depending on the environmental medium and extinguishing conditions.

The thesis consists of the introduction, three chapters, general conclusions, the lists of the literature and the author's publications on the topic of the thesis.

The introduction discusses the problem of research, topicality of the thesis, describes the object of research and formulates the aim and tasks of the thesis, its scientific novelty, practical significance of achieved results and defended statements. At the end of the introduction the publications and conference reports by the author and the structure of the thesis are presented.

Chapter One is dedicated to the literature review. In the end of the chapter there are conclusions presented and the tasks of the thesis formulated.

Chapter Two describes the materials used for research, research methods and equipment.

Chapter Three investigates peculiarities of combustion and charring processes of natural and fire retarder treated wood, dependency of the processes on the gaseous medium, variation of electrical capacitance and electrical conductivity in order to give the qualitative evaluation of the fire retarder usage.

In the end of the work the general conclusions are formulated.

Five articles have been published on the topic of the thesis, two of them – in the sets of articles included in the list of *Thomson ISI Web of Science* and two articles – in the international data base *Index Copernicus*. Seven reports on the topic of the thesis have been delivered at the conferences in Lithuania and other countries.

---

# Žymėjimai

## Simboliai

C – elektrinė talpa, F/cm;  
H – apanglėjimo gylis, mm;  
J – elektrinis laidumas, S/cm;  
K – antipireno išeiga, ml/m<sup>2</sup>;  
R – koreliacijos koeficientas;  
R<sup>2</sup> – determinacijos koeficientas;  
s<sub>e</sub> – vidutinis standartinis nuokrypis;  
t – trukmė, min;  
T – temperatūra, °C;  
β – apanglėjimo greitis, mm/min.

## Santrumpos

DTA – diferencinė terminė analizė;  
DTG – diferencinė termogravimetrija;  
EDS – energijos dispersijos spektroskopija;  
max – maksimumas;

min – minimumas;

PCS – šilumingumas;

SBI – vieno degančio objekto bandymo metodas (angl. single burning item);

SEM – skenuojanti elektroninė mikroskopija;

TG – termogravimetrinė analizė.

## **Terminai ir apibrėžimai**

Standartinis gaisras – gaisras, kuris vystosi pagal standarte LST EN 1363-1 aprašytą etaloningą temperatūros ir laiko kreivę.

Dupletas – du, vienas paskui kitą vykstantys procesai.



---

# Turinys

IVADAS .....	1
Problemos formulavimas .....	1
Darbo aktualumas .....	1
Tyrimų objektas .....	2
Darbo tikslas .....	2
Darbo uždaviniai .....	2
Tyrimų metodika .....	2
Darbo mokslinis naujumas .....	3
Darbo rezultatų praktinė reikšmė .....	3
Ginamieji teiginiai .....	3
Darbo rezultatų aprobavimas .....	4
Disertacijos struktūra .....	5
1. MEDIENOS DEGIMO IR ANGLĖJIMO PROCESŲ LITERATŪROS ANALIZĖ ....	7
1.1. Medienos savybės .....	7
1.1.1. Medienos fizikinės savybės .....	8
1.1.2. Medienos cheminės savybės .....	10
1.2. Medienos terminio skilimo ir degimo ypatumai .....	10
1.3. Medienos diferencinė terminė ir termogravimetrinė analizė .....	16
1.4. Apanglėjusios medienos tyrimo metodai .....	19
1.5. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos uždavinių formulavimas .....	22

2. TYRIMAMS NAUDOTŲ MEDŽIAGŲ IR BANDYMŲ	
METODIKŲ APŽVALGA .....	23
2.1. Tyrimams naudotos medžiagos ir bandiniai .....	23
2.2. Drėgmės matavimo metodas .....	26
2.3. Vienpusio konstrukcijų kaitinimo metodas .....	26
2.4. Kalorimetrinės bombos metodas .....	29
2.5. Termogravimetrinės analizės metodas .....	30
2.6. Skenuojančios elektroninės mikroskopijos ir energijos dispersijos spektroskopijos tyrimai .....	31
2.7. Elektrinės talpos matavimo metodas .....	32
2.8. Elektrinio laidumo matavimo metodas .....	32
2.9. Tyrimų rezultatų statistinis apdorojimas .....	34
2.10. Antrojo skyriaus išvados .....	34
3. STATYBINĖS MEDIENOS PIROLIZINIO ANGLĖJIMO TYRIMAI .....	35
3.1. Neimpregnuotos ir antipireniais impregnuotos medienos degimo ir anglėjimo ypatumai priklausomai nuo dujinės terpės .....	35
3.2. Medienos anglies elektrinės talpos ir elektrinio laidumo tyrimai siekiant kokybiškai įvertinti antipirenių panaudojimą .....	50
3.3. Neimpregnuotos ir impregnuotos medienos degimo ir anglėjimo procesų tyrimai .....	67
3.4. Standartinio gaisro lokalinio poveikio temperatūros prognozavimas .....	72
3.5. Trečiojo skyriaus išvados .....	77
BENDROSIOS IŠVADOS .....	81
LITERATŪRA IR ŠALTINIAI .....	83
AUTORIAUS MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS .....	95
SUMMARY IN ENGLISH .....	97
PRIEDAI <sup>1</sup> .....	111
A priedas. Bendraautorių sutikimai teikti publikacijose skelbtą medžiagą mokslo daktaro disertacijoje. ....	112
B priedas. Autoriaus mokslinių publikacijų disertacijos tema kopijos .....	116

<sup>1</sup>Priedai pateikiami pridėtoje kompaktinėje plokštelėje

---

# Content

INTRODUCTION .....	1
Formulation of the problem.....	1
Relevance of the thesis .....	2
The object of research .....	2
The aim of the thesis .....	2
The objectives of the thesis .....	2
The research methodology .....	2
Scientific novelty of the thesis .....	3
Practical value of research findings.....	3
Defended statements.....	3
Approval of the research findings .....	4
The structure of the dissertation .....	5
1. LITERATURE ANALYSIS OF THE WOOD CHARRING AND COMBUSTION PROCESSES.....	7
1.1. Wood Characteristics.....	7
1.1.1. Physical properties of wood .....	8
1.1.2. Chemical properties of wood.....	10
1.2. Peculiarities of Thermal Decomposition and Combustion of Wood .....	10
1.3. Differential thermal (DTA) and thermogravimetric analysis (TG) of wood .....	16
1.4. Research methods of charred wood.....	19

1.5. Summary of analytical review of scientific papers and formulation of the tasks of the thesis .....	22
2. REVIEW OF USED MATERIALS AND TESTING METHODS .....	23
2.1. Tested materials and their characteristics .....	23
2.2. Moisture measurement method .....	26
2.3. The special one-side heating equipment.....	26
2.4. Calorimetric bomb method.....	29
2.5. Termogravimetric analysis .....	30
2.6. The scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy .....	31
2.7. Electrical capacitance measuring method.....	32
2.8. Electrical conductivity measuring method .....	32
2.9. Statistical processing of research results .....	34
2.10. Conclusions of the second chapter .....	34
3. RESEARCH OF PYROLYTIC CHARRING IN TIMBER .....	35
3.1. Combustion and charring peculiarities of natural and fire retarder treated wood depending on gas medium.....	35
3.2. Research of electrical capacitance and electrical conductivity of wood char to give proper evaluation for use of fire retarders .....	50
3.3. Research of combustion and charring processes in natural and treated wood .....	67
3.4. Prediction of temperature for localised effect in a standard fire.....	72
3.5. Conclusions of the third chapter .....	77
GENERAL CONCLUSIONS .....	81
REFERENCES .....	83
LIST OF SCIENTIFIC PUBLICATIONS BY THE AUTHOR ON THE TOPIC OF THE DISSERTATION.....	95
SUMMARY IN ENGLISH.....	97
ANNEXES <sup>1</sup> .....	111
Annex A. The co-author's agreements to present publications material in the dissertation.....	112
Annex B. Copies of author scientific publications on the subject of dissertation .....	116

<sup>1</sup>Annexes are available in the CD attached to the dissertation

## Problemos formulavimas

Mažo aukštingumo pastatų konstrukcijos (sienos, sijos, kolonos, perdangos apdaila ir kt.) dažnai būna medinės. Kilus gaisrui tokiuose pastatuose labiausiai pastebimas degimo požymis yra medinių konstrukcijų apanglėjimas. Šis požymis yra svarbus nustatant gaisro kilimo priežastį, todėl būtina medinių konstrukcijų anglijimą susieti su tam tikrais svarbiais gaisro poveikiais, kaip jo trukmė ar temperatūra. Gaisro vystymosi dinamiką lemia įvairūs faktoriai, kurie apsunkina medienos degimo trukmės ir maksimalios gaisro temperatūros nustatymą ir yra ypatingai svarbūs. Be to, nepakankamai ištirtas anglijimo mechanizmas, priklausomai nuo gaisro sąlygų, kuris turi įtakos gaisro kilimo priežasties nustatymo tikslumui. Taip pat yra svarbu tokiuose objektuose kuo greičiau nustatyti gaisro kilimo priežastis.

## Darbo aktualumas

Šiuo metu atliekama nemažai mokslinių tyrimų su neimpregnuota ir antipireniniais tirpalais impregnuota mediena daugiausiai dėmesio skiriant antipirenams kurti, jų efektyvumui tirti. Tačiau mažai dėmesio skiriama medienos degimo ir

anglėjimo procesų ypatumams skirtingomis aplinkos sąlygomis išaiškinti, degančios medienos gesinimo efektyvumui nustatyti. Šie veiksniai taip pat lemia gaisro kilimo priežasties nustatymo tikslumą ir jo likvidavimo greitį, kas mažintų patirtus nuostolius.

## **Tyrimų objektas**

Tyrimų objektas yra statybinės medienos pirolizinio anglėjimo procesas ir jo ypatumai.

## **Darbo tikslas**

Pagrindinis šio darbo tikslas – ištirti neimpregnuotos ir antipireniniais tirpalais impregnuotos medienos anglėjimo ir degimo mechanizmą, priklausomai nuo aplinkos terpės ir gesinimo sąlygų.

## **Darbo uždaviniai**

Darbo tikslui pasiekti reikia spręsti šiuos uždavinius:

1. Nustatyti įvairių rūšių medienos pirolizinio anglėjimo ir degimo procesų ypatumus, taikant fizikinius, fizikocheminius ir cheminius bandymų metodus.
2. Nustatyti antipirenų įtaką medienos piroliziniam anglėjimui.
3. Nustatyti gaisro sąlygų įtaką medienos piroliziniam anglėjimui.
4. Įvertinti ir patikslinti statybinės medienos pirolizinio anglėjimo mechanizmą.
5. Remiantis gautais tyrimų rezultatais, pastatams su medinėmis konstrukcijomis sukurti naują standartinio gaisro temperatūros pagal trukmę prognozavimo metodą.

## **Tyrimų metodika**

Darbe taikomi standartiniai ir nestandartiniai bandymų metodai. Neimpregnuotos ir antipirenais impregnuotos medienos degimo ir anglėjimo ypatumams priklaus-

somai nuo dujinės terpės tirti buvo naudojami termogravimetrijos, skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos (SEM), energijos dispersijos spektroskopijos (EDS) metodai. Siekiant kokybiškai įvertinti antipirenų panaudojimą buvo taikomi medienos anglies elektrinės talpos ir elektrinio laidumo metodai. Neimpregnuotos ir impregnuotos medienos degimo ir anglėjimo procesų tyrimai atlikti naudojant vienpusio konstrukcijų kaitinimo kameros, degimo šilumos (šilumin-gumo), drėgnumo bandymų metodus.

## **Darbo mokslinis naujumas**

Darbe įrodyta, kad medienos degimo ir anglėjimo mechanizmui įtaką daro ne tik medienos rūšis, drėgmė, impregnavimas antipireniniais tirpalais, tačiau ir degimo, anglėjimo terpė, gesinimo pobūdis. Atsižvelgiant į visus prieš tai išvardintus veiksnius, iš esmės patikslintas sudėtingas medienos degimo ir anglėjimo mechanizmas.

Pirmą kartą sukurtas patikimas metodas, kuris leidžia, atlikus apanglėjusios medinės konstrukcijos tyrimus, eksperimentiškai patikrinti ir įvertinti medinių konstrukcijų padengimo antipireniniais tirpalais kokybę.

Siekiant tiksliau nustatyti pastatų su medinėmis konstrukcijomis gaisro kilimo vietą ir priežastis, sukurtas naujas standartinio gaisro temperatūros prognozavimo pagal jo trukmę metodas.

## **Darbo rezultatų praktinė reikšmė**

Sukurtas medinių konstrukcijų padengimo antipireniniais tirpalais kokybės įvertinimo metodas, kuris leidžia paėmus medinių konstrukcijų ėminius nustatyti, ar jos tikrai buvo padengtos antipireniniu tirpalu ir ar naudota tinkama ir veiksminga antipireninio tirpalo išėiga.

Tyrimų rezultatai gali būti naudojami medinių konstrukcijų degumo klasei parinkti ir tiksliau nustatyti medinių pastatų gaisro kilimo vietą naujuoju standartinio gaisro temperatūros prognozavimo pagal jo trukmę metodu.

## **Ginamieji teiginiai**

1. Medienos pirolizinio anglėjimo mechanizmas priklauso ne tik nuo medienos rūšies, jos impregnavimo įvairiais antipireniniais tirpalais, bet ir nuo aplinkos terpės bei gesinimo būdo.

2. Naujasis metodas leidžia prognozuoti standartinio gaisro lokalinio poveikio temperatūrą pagal elektrinį laidumą, elektrinę talpą, šilumingumą, apanglėjimo gylį ir greitį.

## Darbo rezultatų apibavimas

Disertacijos tema paskelbtos dvi mokslinės publikacijos recenzuojamuose periodiniuose mokslo leidiniuose, įrašytuose į Mokslinės informacijos instituto *Thomson ISI Web of Science* duomenų bazę. Du straipsniai – *Index Copernicus* tarptautinėje duomenų bazėje referuojamuose leidiniuose, vienas straipsnis – recenzuojamoje respublikinės konferencijos medžiagoje.

Disertacijoje atliktų tyrimų rezultatai buvo paskelbti septyniose mokslinėse konferencijose Lietuvoje ir užsienyje:

- Jefimovas A. 2011. Medienos degimo ir anglėjimo ypatumai, 14-oji Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencija „Mokslas – Lietuvos ateitis“.
- Jefimovas A., Zdanevičius p. 2012. Iš skirtingos medienos susidarančios anglies šilumingumo tyrimai, 15-oji Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencija „Mokslas – Lietuvos ateitis“.
- Mačiulaitis R., Jefimovas A., Lipinskas D. 2012. Iš medienos esant skirtingai temperatūrai susidariusios anglinės liekanos tyrimai. Respublikinė konferencija „Medžiagų inžinerija 2012“.
- Jefimovas A., Sikarskas D. 2013. Akmens vata apsaugotos statybinės medienos anglėjimo tyrimas, 16-oji Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencija „Mokslas – Lietuvos ateitis“.
- Jefimovas A., Mačiulaitis R. 2013. Research of Resulting Char in Natural and Treated Timber. Rygos technikos universiteto 54-oji tarptautinė mokslinė konferencija.
- Jefimovas A., Mačiulaitis R. 2013. Iš neimpregnuotos ir impregnuotos medienos skirtingoje temperatūroje susidariusios anglies elektrinės talpos ir elektrinio laidumo tyrimai. Respublikinė konferencija „Medžiagų inžinerija 2013“.
- Jefimovas A., Mačiulaitis R. 2014. Research on the Electrical Capacitance and Electrical Conductivity of Natural and Treated Wood. Rygos technikos universiteto 55-oji tarptautinė mokslinė konferencija.



## **Disertacijos struktūra**

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai, bendrosios išvados, naudotos literatūros ir disertacijos autoriaus publikacijų sąrašai.

Darbo apimtis yra 96 puslapiai, neįskaitant santraukos anglų kalba ir priedų, tekste panaudotos 29 numeruotos formulės, 45 paveikslai ir 12 lentelių. Rašant disertaciją remtasi 128 literatūros šaltiniais.



---

# Medienos degimo ir anglėjimo procesų literatūros analizė

## 1.1. Medienos savybės

Mediena yra medžiaga, naudojama daugelyje sričių: technikoje, technologijose, o ypač statybos ir jos medžiagų inžinerijoje. Iš jos gaminamos statybinės konstrukcijos (gegnės, kolonos, sijos ir kt.) ir gaminiai (medžio drožlių plokštės, fanera, šponas, kartonas ir kt.), baldai, kurie gaisro metu yra papildoma gaisrinė apkrova.

Be to, tai gera chemijos pramonės žaliava puikiam absorbentui gauti – medžio anglims, jos pirolizės produktams – angliavandeniliams, kurie yra dujinis kuras, o tolimesnio perdirbimo atvejais – organinių tirpiklių ir netgi monomerų sintezei.

Mediena yra pluoštinė medžiaga su aiškiai išvystyta kryptinga kapiliarų ir porų struktūra medžio augimo kryptimi aukštyn (savybių anizotropija), kurią medžio šaknys maitina dirvožemyje esančiu vandeniu ir trąšomis (ypač neorganinėmis druskomis) ir dėl chlorofilo užtikrina fotosintezę, azoto įsisavinimą iš oro. Toks yra abstraktus apibendrintas medienos sintezės paveikslas.

Vienas iš didžiausių medienos trūkumų yra tas, kad ji degi.

Degimas kaip reiškinys gali įgauti įvairias formas, tačiau visos jos yra cheminė reakcija tarp degios medžiagos ir oro, veikiant uždegimo šaltiniui. Tinkamai naudojant šią valdomą reakciją, gaunama didžiulė nauda (šiluminės energijos, šaltinis), bet nekontroliuojama ji gali sukelti didelius materialinius nuostolius ir žmonių mirtis (Drysdale 1998). Gaisras yra kompleksinis reiškinys: jo eiga ir poveikis priklauso nuo daugelio tarpusavyje susijusių veiksnių.

Kilus gaisrui mediniuose ar pastatuose iš medinių konstrukcijų labiausiai pastebimas degimo požymis yra medienos apanglėjimas. Šis požymis yra svarbus.

Nustatant gaisro kilimo priežastį, būtina medinių gaminių ir konstrukcijų apanglėjimą susieti su tam tikrais svarbiais gaisro poveikiais, pavyzdžiui, su jo trukme ir temperatūra (Lipinskas 2006). Gaisro vystymosi dinamika yra daugiafaktorinė ir sudėtinga, todėl ypač svarbūs tie faktoriai, kurie apsunkina medienos degimo trukmės ir maksimalios temperatūros nustatymą ir prognozę.

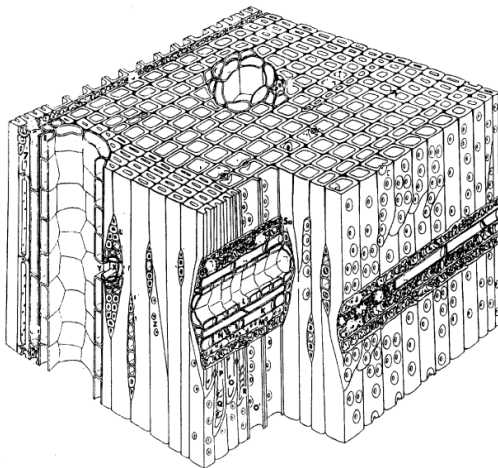
### 1.1.1. Medienos fizikinės savybės

Mediena yra viena iš svarbiausių ir plačiai naudojamų ekologinių, natūralių medžiagų. Mažo aukštingumo pastatų konstrukcijos dažnai būna medinės, taip pat mediena ir jos produktai naudojami apdailai (Stevens *et al.* 2006). Naudojant medieną galima gerokai sumažinti kitų statybinių medžiagų, kurių gamyba kenkia aplinkai, gamybos mastus. Mediena, unikali augalinės kilmės anizotropinė poringa medžiaga, kurioje porų tūris užima 50–75 % medienos tūrio. Naudojant medieną galima taupyti kitus gamtinius išteklius ir taip prisidėti prie ekologinės pusiausvyros palaikymo. Ji turi gana daug privalumų palyginti su kitomis medžiagomis: yra tvirta, gali atlaikyti dideles apkrovas. Kartu ji yra santykinai lengva, mažai laidus šilumai, nesunkiai apdirbama, nekenksminga, biodegraduojanti (Keskin *et al.* 2008; Gene *et al.* 2007). Medienos trūkumai: sugeria daug vandens, pūva, deformuojasi veikiant drėgmei ir kt. (Šniuolis 2004). Pagrindiniu medienos trūkumu laikomas jos palyginti greitas įsiliepsnojimas ir degimas (Östman *et al.* 2001; Levan, Winnandy 1990). Be to, degant medienai išsiskiria toksiški, žmonėms, gyvūnams pavojingi ir teršiantys aplinką dujiniai produktai (Karpovič *et al.* 2012; Brushlinsky *et al.* 2008; Polka 2008).

Medžiai skirstomi į dvi grupes – spygliuočius ir lapuočius. Spygliuočiai nuo lapuočių pirmiausia skiriasi tuo, kad vieni turi spyglius, o kiti – lapus, be to, skiriasi vaisiaus forma. Spygliuočiai turi ilgą ir tiesų kamieną, jų mediena atsparesnė ligoms, ne taip pūva. Iš lapuočių medienos statomi laikini pagalbiniai pastatai, tveriamos tvoros, gaminami klojiniai, statybinės detalės ir kt. Be to, lapuočių (1.1 pav.) medienos mikrostruktūra yra gerokai sudėtingesnė nei

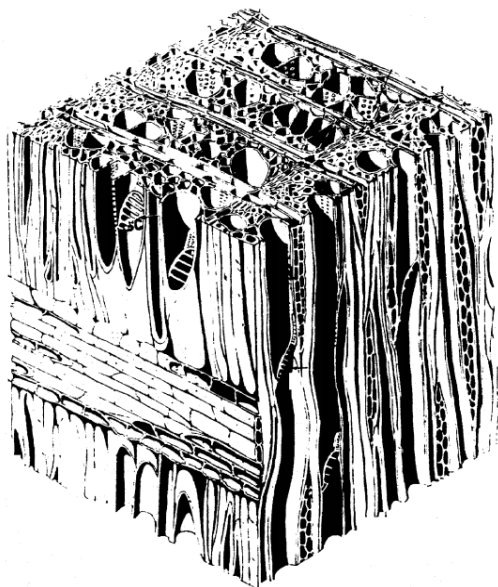
spygliuočių (1.2 pav.) (Jakimavičius 2003; Bergman *et al.* 2010; Lowden, Hull 2013).

Viena iš plačiausiai statyboje naudojamų medžio rūšių yra pušies mediena (Rosenthal, Bues 2010, Monder *et al.* 2009).



**1.1 pav.** Ažuolo medienos mikrostruktūra (Thunman, Leckner 2002)

**Fig. 1.1.** Fibre structure of oak (Thunman, Leckner 2002)



**1.2 pav.** Pušies medienos mikrostruktūra (Thunman, Leckner 2002)

**Fig. 1.2.** Fibre structure of pine (Thunman, Leckner 2002)

### 1.1.2. Medienos cheminės savybės

Visiškai sausos medienos pagrindinė masė (apie 99 %) susideda iš organinių medžiagų. Be organinių, medienoje yra šiek tiek neorganinių medžiagų (druskų), kurios, sudeginus medieną, virsta pelenais. Jų kiekis, priklausomai nuo medžio rūšies, svyruoja tarp 0,2 ir 1,2 % (1.1 lentelė). Pelenų kiekis taip pat priklauso ir nuo medžio augimo sąlygų, jo amžiaus, be to, ir nuo medžio dalies, iš kurios paimtas bandinys. Šakose ir viršūnėje pelenų daugiau negu kamiene, iš jauno medžio pelenų bus daugiau, negu iš seno. Kur kas daugiau neorganinių medžiagų yra žievėje ir lapuose. Pavyzdžiui, iš ąžuolo kamieno bus 0,35 % pelenų, iš lapų – 3,5 %, o iš žievės – 7,2 % pelenų. Visiškai sausoje medienoje nepriklausomai nuo medžio rūšies yra 49–50 % anglies, 43–44 % deguonies, apie 6 % vandenilio ir 0,1–0,3 % azoto. Iš anglies, vandenilio ir deguonies susidaro sudėtingos organinės medžiagos – celiuliozė (gamtinis polimeras), hemiceliuliozė (gamtinis oligomeras), ligninas ir vadinamosios ekstraktinės medžiagos (dervos, kamedis, riebalai, tanidai, pektinai ir kt.) (Preston *et al.* 1998; Pandey 1999; Jakimavičius 2003; Shen *et al.* 2009; Liu *et al.* 2009; Bergman *et al.* 2010; Gašparovič *et al.* 2010).

**1.1 lentelė.** Įvairių rūšių medienos pelenų cheminė sudėtis (nuo visiškai sausos medienos masės) (Полубояринов 1976)

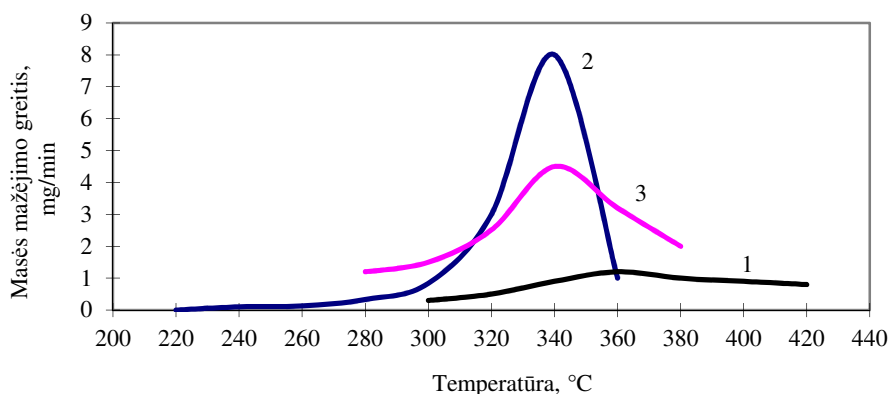
**Table 1.1.** Various types of wood ash chemical composition (of total dry weight of wood) (Полубояринов 1976)

Medienos rūšis	Pelenų kiekis, %	Pelenų sudėtis, %						
		CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>
Ąžuolas	0,51	0,37	0,05	0,02	0,03	0,01	0,02	0,01
Beržas	0,26	0,15	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01
Bukas	0,55	0,31	0,09	0,06	0,03	0,03	0,02	0,01
Pušis	0,29	0,14	0,04	0,03	0,02	0,04	0,01	0,01
Maumedis	0,25	0,07	0,04	0,07	0,03	0,01	0,02	0,01

## 1.2. Medienos terminio skilimo ir degimo ypatumai

Medienos struktūrinė sandara priklauso nuo medžio botaninės kilmės, augimo sąlygų, rūšies, amžiaus ir kitų veiksnių (Hagen *et al.* 2009; Nagrodzka, Maloziec 2011). Dominuojantis jos komponentų santykis yra toks: 50 % celiuliozės, 25 % hemiceliuliozės, 25 % lignino. Cheminiai junginiai, kurie įeina į medienos sudėtį, yra skirtingos cheminės struktūros ir nevienodo terminio atsparumo laipsnio (Drysdale 1998).

Skirtingų autorių gautais termogravimetrinių tyrimų duomenimis terminis medienos komponentų skilimas vyksta esant nevienodoms temperatūroms, tačiau naudojamos ir nevienodos degimo terpės, skirtingos medienos rūšys. Pagal Robertsą (Roberts 1970) skilimas (vakuomo sąlygomis) vyksta tokiose temperatūrose: hemiceliuliozės – 200–260 °C; celiuliozės – 240–350 °C; lignino – 280–500 °C (1.3 pav.). Kitų autorių gautais tyrimų duomenimis terminis medienos komponentų skilimas vyksta tokiose temperatūrose: hemiceliuliozė esant 200–325 °C, celiuliozė – 220–375 °C, ligninas – 250–500 °C (Antczak *et al.* 2006; Antczak *et al.* 2007; Bolling *et al.* 2009; Mahltig *et al.* 2009; Jiang *et al.* 2010; Goodrich *et al.* 2010; Taghiyari 2011; Kim *et al.* 2006). Hemiceliuliozė ir celiuliozė yra linkusios terminiam skilimui, o ligninas yra jam pakankamai atsparus. Jo pirolizės metu susidaro anglies sluoksnis. Lignino santykinis terminis stabilumas aiškinamas tinkline – erdvine struktūra ir didele molekuline mase (Yang *et al.* 2006).



**1.3 pav.** Pušies medienos ir jos sudėtinių dalių (celiuliozės miltelių ir lignino), įkaitintų vakuomo sąlygomis, esant kaitinimo greičiui 3 °C/min., masės kitimo greitis nuo temperatūros atliekant termografinę analizę: 1 – ligninas; 2 – celiuliozė; 3 – pušies mediena (Roberts 1970)

**Fig. 1.3.** Pine wood and its components (lignin and cellulose powder) weight rate of change of the temperature when heated under the vacuum conditions at a heating rate of 3 °C/min during the thermal analysis: 1 – lignin, 2 – cellulose, 3 – pine wood (Roberts 1970)

Terminis medienos skilimas gali vykti esant laisvam ir daliniam atmosferinio deguonies tiekimui. Taip pat gali vykti kai atmosferoje trūksta deguonies. Kai yra pakankamai deguonies, susidaręs dujų – oro mišinys gali degti liepsna, tačiau kai jo trūksta, gali vykti rusenimas, smilkimas (Babrauskas 2002; Hirata *et al.* 1991; Carling 1990; Dietenberger 2002; Mikkola 1990).

Medienos degimas yra specifinis procesas atsižvelgiant į tai, kad ant medžiagos paviršiaus susidaro apanglėjęs sluoksnis. Degimo metu šis sluoksnis sudaro sandarų „šarvą“, kuris apsunkina šilumos patekimą į gilesnius, neišsiskaidžiusius medžiagos sluoksnius ir blokuoja laisvą lakių produktų patekimą į aplinką terminio skaidymosi metu. Toks elgesys esant aukštoms temperatūroms tam tikrą laiką riboja gaisro plitimą. Tačiau svarbu tai, kad po suanglėjusiu medienos sluoksniu vis dar vyksta medžiagos terminis skaidymasis, kuris gali būti labai pavojingas, kadangi medienos cheminėje sudėtyje yra 43–44 % deguonies (Drysdale 1998; Hull, Paul 2007; Frey *et al.* 2009). Terminio skaidymosi produktai gali turėti įtakos smilkimo pradžiai. Laikui bėgant smilkimo metu susidariusios dujos gali sudaryti pakankamai didelį slėgį, kad anglies sluoksnius sutrūktų, lemdamas degimo liepsna atsiradimą (Jaskolowski 2001; Janssens 2004; Hietaniemi 2005).

Išskiriamos kelios terminio skilimo fazės, kurios aprašytos 1.2 lentelėje.

**1.2 lentelė.** Medienos pirolizės ir degimo temperatūros (Lowden, Hull 2013)

**Fig. 1.2.** Temperature ranges of wood pyrolysis and combustion (Lowden, Hull 2013)

Temperatūrų intervalas	Skilimo procesai
>100 °C	Chemiškai nesurišto vandens pašalinimas
160–200 °C	Prasideda lėtas pagrindinių medienos komponentų (hemiceliuliozės, celiuliozės, lignino) irimas. Šiame etape susiformavusios dujos yra nedegios (daugiausia vandens garai).
200–225 °C	Medienos pirolizė šiame etape vis dar vyksta labai lėtai ir dauguma išsiskyrusių dujų yra nedegios.
225–275 °C	Prasideda pagrindinis pirolizės etapas, o susidaręs dujų mišinys nuo uždegimo šaltinio galėtų užsiliepsnoti ir degti.
280–500 °C	Dujų sudėtis yra nepastovi (CO, metanas ir kt.), o dūmų dalelės yra matomos.
>500 °C	Pasibaigia lakiųjų produktų išsiskyrimas. Toliau rusena anglis, susidaro CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O.

Įprastai yra naudojami du medienos (biomasės) pirolizės modeliavimo metodai (Turner *et al.* 2010).

Pirmasis metodas paremtas prognozavimu atsižvelgiant į medienos elgesį, priklausantį nuo jos pagrindinių sudedamųjų dalių pagal lygtį (Koufopanos *et al.* 1989): mediena = % celiuliozė + % hemiceliuliozė + % ligninas, kur % išreikštas medienos sudedamųjų dalių kiekis.

Antrasis metodas, vadinamas grupuojamų parametrų, paremtas produktų, susidarančių medienos (biomasės) skilimo metu klasifikacija, turint mintyje, jog egzistuoja vienas homogeninis elementas, susidedantis iš tirštų produktų



(dervų), nekondensuotų (dujų) ir kieto kūno (anglies). Modelis remiasi trimis lygiagrečiomis pirminėmis reakcijomis, kurių metu mediena skyla į anglį, dervą ir dujas, tačiau pasireiškia ir antrinės reakcijos, kurių metu derva skyla į anglį ir dujas (1.4 pav.) (Turner *et al.* 2010). Reikia akcentuoti, jog abu šie metodai tik papildo vienas kitą ir neprieštarauja bendrai visumai.



**1.4 pav.** Grupuojamų parametrų modelis (Turner *et al.* 2010)

**Fig. 1.4.** Reactive model for the Lumped Parameter Approach (Turner *et al.* 2010)

Gaisro sąlygomis mediena patiria pirolizę (terminę destrukciją) (1.5 pav.). Pirolizės dujos paprastai dega liepsna iškart, kai tik pakyla į apanglėjusios medienos paviršių. Apanglėjimo greitis iš esmės tiesiškai priklauso nuo laiko. Medienos anglies sluoksnio susidarymo temperatūra vidutiniškai siekia 300 °C (Lipinskas 2006).

Medienos virsmo į anglį ir degiąsias dujas metu, pirolizės produktai iš esmės priklauso nuo medienos tankio. Apanglėjimo greičio priklausomybė nuo neapsaugotos medienos tankio yra akcentuojama ir Eurokode 5 (LST EN 1995-1-2:2005). Standarte spygliuočiams, kurių tankis  $\geq 290 \text{ kg/m}^3$  priskiriamas vienodas anglėjimo greitis, o lapuočiams išskiriami du intervalai – kai tankis yra  $290 \text{ kg/m}^3$  ir  $\geq 450 \text{ kg/m}^3$  (1.3 lentelė). Anglėjimo greičiui įtakos turi ir medienos drėgmė, paviršiaus orientacija, oro judėjimas, paviršiui tenkanti šiluminė apkrova, sujungimai, deguonies koncentracija, medienos tankis, antipirenai ir kt. (Friquin 2011; Mikkola 1990; Frangi, Fontana 2003; Njankouo *et al.* 2004; Hakkarainen 2002; Silcock, Shields 2001; Richardson, Batista 2001; Cachim, Franssen 2009; Galgano *et al.* 2014; Tran, White 1992).

Atliekant kietmedžio paviršiaus be tarpų ir sujungimų atsparumo ugniai bandymus, anglėjimo greitis yra apie 0,5–0,8 mm/min. Žymiai didesnis anglėjimo greitis yra medinių grindų ar kitų medinių gaminių, kuriuose yra tarpų ar sujungimų. Tipinis medinių grindinių lentų anglėjimo greitis, gautas laboratorij-

jose yra apie 1,5 mm/min, bet daugeliu kitų atvejų anglėjimo greičio vertės gali būti gerokai didesnės. Netgi maži neapsaugoti tarpai tarp lentų padidina anglėjimo greitį iki 3–8 mm/min (Babrauskas 2005) dėl oro deguonies pritekėjimo.

**1.3 lentelė.** Medienos skaičiuotina anglėjimo sparta  $\beta_0$  ir  $\beta_n$  (LST EN 1995-1-2:2005)

**Table 1.3.** The design of wood charring rate  $\beta_0$  and  $\beta_n$  (LST EN 1995-1-2:2005)

Medienos rūšis	$\beta_0$ , mm/ min	$\beta_n$ , mm/ min
a) Spygliuočių mediena ir bukas Klijuotoji sluoksninė mediena, kurios charakteristinis tankis yra $\geq 290 \text{ kg/m}^3$ .	0,65	0,70
Ištisinė mediena, kurios charakteristinis tankis yra $\geq 290 \text{ kg/m}^3$ .	0,65	0,80
b) Lapuočių mediena Ištisinė arba klijuotoji sluoksninė lapuočių mediena, kurios charakteristinis tankis yra $290 \text{ kg/m}^3$ .	0,65	0,70
Ištisinė arba klijuotoji sluoksninė lapuočių mediena, kurios charakteristinis tankis yra $\geq 450 \text{ kg/m}^3$ .	0,50	0,55

čia  $\beta_0$  – skaičiuotinė vienmačio anglėjimo standartinio gaisro poveikio sąlygomis sparta;  $\beta_n$  – skaičiuotinė sąlyginio anglėjimo sparta, kurios dydis aprėpia kampų, apvalumų ir įtrūkių poveikį, standartinio gaisro poveikio sąlygomis sparta

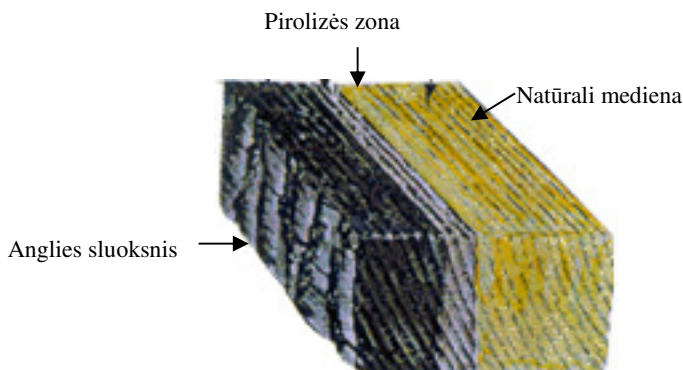
Medienos anglėjimas yra glaudžiai susijęs su medienos sudėtinių dalių – hemiceliuliozės, celiuliozės ir lignino – skirtingomis degimo charakteristikomis (1.3 pav.), kurios turi įtakos anglies susidarymui. Lignino degimo metu susidaro didžioji anglies dalis (Drysdale 1998). Reikia pabrėžti tai, kad tyrimai atlikti vakuumė.

Medienos anglėjimas taip pat priklauso nuo šiluminės apkrovos, tenkančios konstrukcijos paviršiui, ir šiluminės apkrovos verčių kaitos, priklausomai nuo terminio poveikio trukmės (Тайбкин 1999) (1.6 pav.).

Remiantis 1.6 paveiksle pateiktais duomenimis, galima aiškinti, kad vienodas apanglėjimo gylis gali būti gautas veikiant medieną skirtingose temperatūrose nevienodą laiką. Tačiau vienodas apanglėjimo gylis gali būti gautas ir kai mediena yra veikiamą skirtingomis pirolizės sąlygomis. Todėl nėra tikslinga vien tik pagal apanglėjimo gylį spręsti apie degimo trukmę, pagal kurią nustatoma gaisro kilimo vieta. Galima daryti išvadą, kad dar nepakankamai ištirtas medienos anglėjimo mechanizmas, priklausomai nuo gaisro ir jo gesinimo sąlygų.

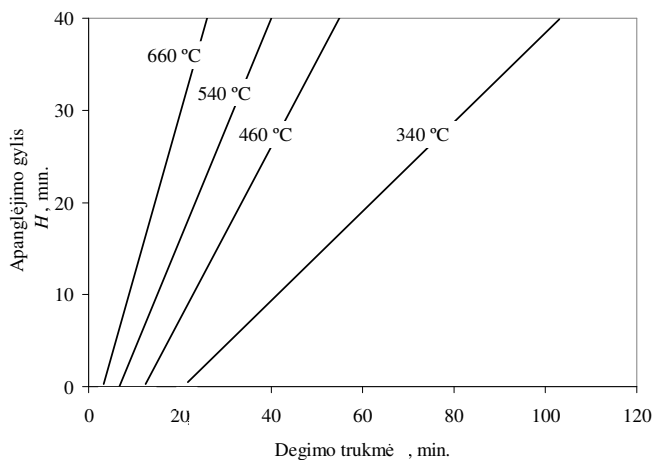
Lietuvoje siekiant nustatyti medinių konstrukcijų apanglėjimo trukmę matuojamas apanglėjusios medinės konstrukcijos anglies gylis ir anglies elektrinė

varža. Pagal išmatuotas anglies gylio ir elektrinės varžos vertes, naudojantis išvestomis priklausomybėmis (Lipinskas 2006) ir įvertinant medinės konstrukcijos pradinį storį ir drėgmę, apskaičiuojama medinių konstrukcijų apanglėjimo trukmė, pagal kurią ir prognozuojama gaisro židinio vieta.



**1.5 pav.** Medienos destrukcijos schema (Lipinskas 2006)

**Fig. 1.5.** Wood destruction scheme (Lipinskas 2006)



**1.6 pav.** Medienos apanglėjimo gylis  $H$  priklausomybė nuo degimo trukmės  $\tau$ , esant vidutinėms temperatūroms (Таубкин 1999)

**Fig. 1.6.** The dependence between wood charring depth  $H$  and the combustion time  $\tau$  at medium temperatures (Таубкин 1999)

### 1.3. Medienos diferencinė terminė ir termogravimetrinė analizė

Dažniausiai medinių konstrukcijų degumas mažinamas impregnuojant jas antipireniniais tirpalais. Antipirenais dažniausiai būna vandenyje tirpios įvairios druskos: amonio hidroortofosfatas, amonio dihidroortofosfatas, amonio chloridas, amonio sulfatas, natrio silikatas, kalio karbonatas, cinko chloridas, boro junginiai ir kt. (Кнунянц *et al.* 2000; Гороновский *et al.* 1974; Levan, Winandy 1990; Baysal 2002; Baysal *et al.* 2007; Camino, Costa 1988; Nassar *et al.* 1999; Su *et al.* 1997; Gu *et al.* 2007; Wu, Qu 2001; Camino *et al.* 1998; Selman *et al.* 1974; Subyakto 1998). Stipri naujų technologijų ir produktų plėtra per pastaruosius dešimtmečius buvo pastebėta ir antipirenų gamyboje, įskaitant ir nanomedžiagas (Laoutid *et al.* 2009; Alongi *et al.* 2013). Antipirenų veikimas yra skirtingas, tačiau visais atvejais siekiama prailginti medienos užsidegimo trukmę, sumažinti šilumos išsiskyrimo greitį degimo metu ir sumažinti liepsnos paviršinį plitimą (Hakkarainen *et al.* 2005).

Antipireninių tirpalų efektyvumo ir ilgaamžiškumo tyrimams skirta nemažai darbų (Subyakto *et al.* 1998; Getto, Ishihara 1998; Lebow, Winandy 1999; Stevens *et al.* 2006; Lecomte, Liggat 2008; Pawlowski, Schartel 2008; Hagen *et al.* 2009; Chou *et al.* 2009; Mačiulaitis, Praniauskas 2010; Grigonis *et al.* 2012; Mačiulaitis *et al.* 2013). Antipireniniu tirpalu impregnuotos medienos degumo rodikliai priklauso nuo panaudoto antipireninio tirpalo cheminės sudėties, jo išeigos, impregnavimo būdo bei pačios medienos struktūros ir charakteristikų (Wu, Qu 2001; Liodakis *et al.* 2002; Agueda *et al.* 2008; Hassan *et al.* 2008; Pereyra, Giudice 2009; Pabelina *et al.* 2012).

Termografinė analizė naudojama neimpregnuotos, impregnuotos antipirenais medienos bei jos produktų terminio skilimo ir degimo mechanizmui, jo kinetikai ir anglies formavimuisi tirti (Fu *et al.* 2011; Crompton 1989). Remiantis kitų autorių atliktais termografinių tyrimų rezultatais galima teigti, kad medžiagų skilimui ir degimui įtakos turi tiek medžiagos (medžio) rūšis (Bednarek *et al.* 2009), tiek temperatūros kėlimo greitis (Hagen *et al.* 2009; Otero *et al.* 2007; Yorulmaz, Atımtay 2009; Helsen *et al.* 1999; Khattab *et al.* 1999; Wang *et al.* 2009; Reina *et al.* 1998), tiek ir aplinka (vakuumo, oksiduojančių, redukuojančių ir inertinių dujų), kurioje tiriama medžiaga (Fu *et al.* 2011; Zhaosheng *et al.* 2009, Schartel, Hull 2007; Varol *et al.* 2010), tokiu būdu imituojamos sąlygos, kurios gali susidaryti gaisro metu.

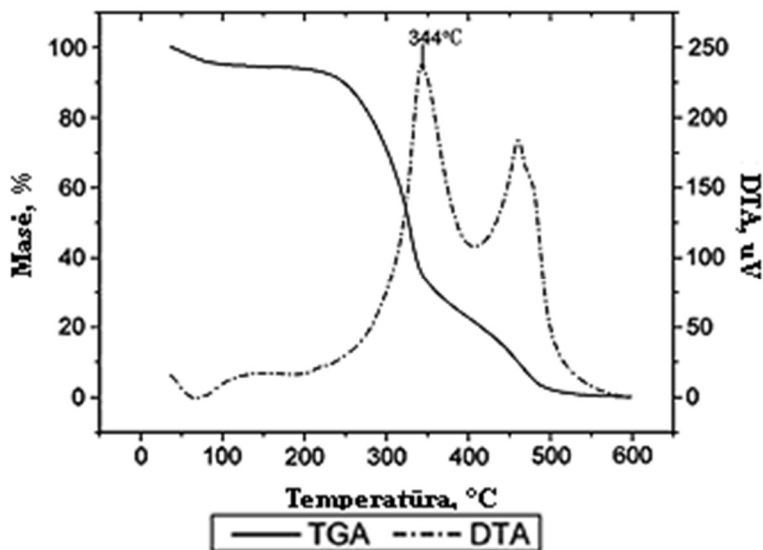
1.7 paveiksle pateiktos neapdorotos antipireniniais tirpalais medienos diferencinės terminės analizės (DTA) ir termogravimetrinės analizės (TG) kreivės, kai vyravo oksidacinis degimas (Jinxue *et al.* 2010). Autoriai, skirtingai nei Robertsas (1970), terminę analizę atliko oro aplinkoje, didesniu kaitinimo grei-

čiu ( $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ , Robertsas naudojo  $3\text{ }^{\circ}\text{C/min}$  greitį), bet nenurodė kokios rūšies medieną tam naudojo.

Terminis skaidymasis vyksta trimis etapais.

Pirmame etape, kai DTA temperatūra siekia  $75\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , labiausiai pakinta kai kurios cheminės, fizinės savybės bei prarandama masė. Masės nuostolis yra  $14,7\%$ . Šiame etape dominuoja dehidratacijos ir hemiceliuliozės skilimo reakcijos. Tuo tarpu Robertsas (1970) hemiceliuliozės skilimo temperatūrą nurodo  $200\text{--}260\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Antras pirolizės etapas pagal DTA vyksta esant  $285\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūrai, o Robertso (1970) gautais tyrimų duomenimis  $240\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Šiame etape masė prarandama staiga, o nuostolis yra  $45,4\%$ . Žymus egzoterminis pikas (smailė) pasiekiamas esant  $344\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūrai (DTA kreivėje) dėl celiuliozės dehidratacijos, destrukcijos ir oksidacijos. Dauguma degųjų lakiųjų pirolizės produktų formuojasi būtent šiame etape (Gao *et al.* 2004).



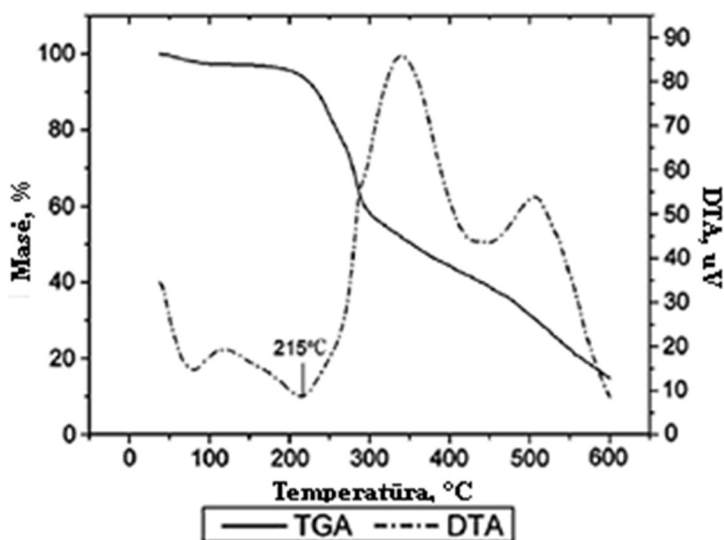
1.7 pav. Neapdorotos medienos TG ir DTA kreivės (Jinxue *et al.* 2010)

Fig. 1.7. TG and DTA curves of pure wood (Jinxue *et al.* 2010)

Trečiasis etapas vyksta  $350\text{--}540\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje (pagal Robertsą (1970)  $280\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), masės nuostolis šiame etape yra  $32,1\%$ . Aukštesnėje nei  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje dehidratacijos, destrukcijos ir anglėjimo reakcijos vyksta ir toliau, tačiau daug lėčiau. Aukšta smailių temperatūra egzoterminėje DTA kreivėje pasireiškia dėl celiuliozės ir lignino degimo (1.7 pav.).

1.8 pav. pavaizduotos analogiškos medienos, apdorotos antipireniniu tirpalu „FRP“ (fosforo rūgšties pagrindu), terminės analizės kreivės. Kaip ir neapdorotos medienos atveju pirolizė vyksta trimis etapais. Tačiau yra akivaizdus temperatūrinis poslinkis į dešinę (1.8 pav.).

1.4 lentelėje pateikti neapdorotos ir skirtingais antipireniniais tirpalais (5 % koncentracijos) apdorotos pušies medienos pirolizės rezultatai. Iš lentelėje pateiktų duomenų matome, kad naudojant antipireninius tirpalus galima apie du kartus padidinti anglies susidarymą ir kelis kartus sumažinti degiųjų dervų.



**1.8 pav.** Apdorotos antipirenu „FRP“ medienos TG ir DTA kreivės (Jinxue *et al.* 2010)

**Fig. 1.8.** TG and DTA curves of wood treated with FRP (Jinxue *et al.* 2010)

**1.4 lentelė.** Neapdorotos ir apdorotos skirtingais antipireniniais tirpalais pušies medienos pirolizės rezultatai (Brenden 1967)

**Table 1.4.** Untreated and treated with different flame retardants pine wood pyrolysis results (Brenden 1967)

Naudotas antipireninis tirpalas	Apdorojimo lygis, %	Anglis, %	Derva, %	Vanduo, %	Dujos*, %
Neapdorota mediena	-	19,8	54,9	20,9	4,4
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	4,28	48,4	11,8	30,4	9,4
$(\text{NH}_2)_2\text{HPO}_3$	6,69	45,5	16,8	32,0	5,7
$\text{H}_3\text{BO}_3$	3,9	46,2	10,7	33,9	9,2
$\text{NH}_4\cdot\text{NH}_3\cdot\text{SO}_3$	6,3	49,8	2,6	33,4	14,2
$\text{H}_3\text{PO}_4$	6,8	54,1	2,5	37,3	6,1

čia \* – nekondensuojamos dujos –  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$

## 1.4. Apanglėjusios medienos tyrimo metodai

Siekiant nustatyti gaisro kilimo vietą naudojami subjektyvieji (vizualieji) ir objektyvieji (šie numato matavimo prietaisų, kurie leidžia gauti tikslesnius rezultatus, palyginti su subjektyviaisiais metodais, panaudojimą) metodai (Lipinskas 2006). Bendrieji gaisro kilimo vietos nustatymo metodikos pagrindai yra pateikti Fedotovo ir Megorskio darbe (1978) bei kitose gaisrus tiriantiems pareigūnams skirtose metodinėse rekomendacijose (Смирнов *et al.* 1986, LTEI metodinės rekomendacijos 1994). Šiuose šaltiniuose pateikiama, kaip nustatyti gaisro kilimo vietą (gaisro židinį) remiantis gaisravietės vizualios apžiūros, liudytojų apklausos ar objekto techninės ir statybinės dokumentacijos tyrimo duomenimis. Šiuos tyrimo būdus galima apibūdinti kaip subjektyvųjį metodą, kuriuo naudojantis ieškoma svarbiausių gaisro kilimo vietos požymių. Esant dideliems vienodų medinių konstrukcijų pažeidimams taip pat išryškėja degimo krypties požymiai – artėjant prie gaisro židinio, medinių konstrukcijų apanglėjimo gylis didėja, nes jų degimo laikas ilgesnis. Atsižvelgus į medienos apanglėjimo greitį – 0,4–1,2 mm/min, galima apytiksliai nustatyti degimo trukmę ir panaudoti šią charakteristiką ieškant gaisro kilimo vietos (Lipinskas 2006).

Esant dideliems ir sudėtingiems gaisrams, duomenų, surinktų subjektyviaisiais, t. y. vizualiais metodais, nepakanka. Reikia atlikti papildomus tyrimus taikant laboratorinius metodus. Tokie tyrimo būdai vadinami objektyviaisiais metodais. Šie metodai numato matavimo prietaisų, kurie leidžia gauti tikslesnius rezultatus, palyginti su subjektyviaisiais metodais, panaudojimą (Lipinskas 2006).

Skirtingoms statybinėms konstrukcijoms yra naudojami skirtingi temperatūrinio poveikio nustatymo metodai (Lipinskas 2006):

1. Betoninėms ir gelžbetoninėms konstrukcijoms – pagal betono stiprio ir deformatyvumo bei fizinių ir cheminių savybių pokyčių rodmenis, naudojant ultragarsinį impulsinį metodą, betono stiprio bandymus, plyšių matavimus ir kt.

2. Metalinėms konstrukcijoms – panaudojant rekristalizacijos lygio nustatymą, t. y. išsimagnetinimo srovės nustatymo metodu, susidariusio šviesaus oksido sluoksnio (žaizdro) tyrimą cheminiu, rentgenografiniu būdais ir kt.

3. Medinėms konstrukcijoms – atliekant medžio anglies tyrimus pagal elektrinę varžą, lakiųjų medžiagų ir elementinę anglies sudėtį (santykis H/C) bei funkcinių grupių pagal infraraudonųjų spindulių spektroskopijos duomenis.

Vienas iš šių metodų taikomas ir Lietuvoje – medžio anglies elektrinės varžos matavimo. Metodiką sukūrė D. Lipinskas (Lipinskas 2006), metodika yra įteisinta Gaisrinių tyrimų centre ir vadinasi „Gaisrų tyrimo metodika GTC/GT 5 Gaisro kilimo vietos nustatymas medinių konstrukcijų pastatuose“

(toliau GTC/GT 5). Medžio anglies varža, gaisro metu didėjant apanglėjimo procesams, po truputį mažėja nuo  $10 \text{ G}\Omega$  iki  $1 \text{ }\Omega$  (Lipinskas 2006).

Pagal GTC/GT 5, norint apskaičiuoti temperatūrą ir trukmę reikia atlikti šiuos veiksmus:

1. Apskaičiuojama orientacinė temperatūra bandinio atrinkimo vietoje pagal lygtį:

$$T = \frac{4540}{\ln \frac{B \cdot H \cdot P}{10 - P} + 2,15} \quad (1.1)$$

čia  $B$  – koeficientas, įvertinantis konstrukcijos storį;  $H$  – medienos apanglėjimo gylis, mm;  $P$  – anglies mėginio savitosios varžos dešimtainis logaritmas;  $T$  – temperatūra, K.

2. Konstrukcijos storį įvertinantis koeficientas apskaičiuojamas taip:

$$B = \frac{\sqrt{h}}{6} \quad (1.2)$$

čia  $h$  – konstrukcijos elemento pradinis storis, šiluminio srauto poveikio atžvilgiu, mm.

3. Medienos apanglėjimo gylis apskaičiuojamas taip:

$$H = h_a + h_n \quad (1.3)$$

čia  $h_a$  – anglies gylis, mm;  $h_n$  – sudegusios konstrukcijos storis, mm.

4. Apskaičiavus temperatūrą  $T$ , K apanglėjusios medienos bandinio paėmimo vietoje (gauta temperatūros vertė  $T$ , K, transformuojama į temperatūrą  $T_s$ , °C), nustatomas išorinio šilumos srauto tankis  $q_l$ , kW/m<sup>2</sup>, atsižvelgiant į temperatūros ir šilumos srauto tankio ryšį pagal tokią priklausomybę:

$$q_l = \left( \frac{T_s}{99,6} \right)^{2,07} \quad (1.4)$$

čia  $q_l$  – išorinis šilumos srauto tankis, tenkantis medžiagos paviršiui nuo uždegimo šaltinio, kW/m<sup>2</sup>;  $T_s$  – nustatyta medienos anglėjimo temperatūra bandinio atrinkimo vietoje, °C.

5. Apskaičiuojamas medinės konstrukcijos apanglėjimo greitis  $\beta$ , mm/min, kiekvienoje atrinkto bandinio paėmimo vietoje pagal lygtį:



$$\beta = 60 \cdot \frac{1,234 q_l^{0.5}}{\rho(L_v + L_w \cdot w)} \cdot k_d \quad (1.5)$$

čia  $\rho$  – medienos tankis,  $\text{kg/m}^3$ ;  $q_l$  – išorinis šilumos srauto tankis, tenkantis medžiagos paviršiui nuo uždegimo šaltinio,  $\text{kW/m}^2$ ;  $L_v$  – šilumos kiekis, reikalingas visiškai sausos medienos pirolizės produktams išgarinti,  $\text{kJ/g}$ ;  $L_w$  – vandens išgarinimo šiluma, lygi  $2,258 \text{ kJ/g}$ ;  $w$  – medienos drėgnis, šimtosiomis dalimis;  $k_d$  – koeficientas įvertinantis deguonies koncentraciją ( $= 1,2$ ).

6. Orientacinė medienos apanglėjimo trukmė apskaičiuojama pagal lygtį:

$$\tau_a = \frac{H}{\beta} \quad (1.6)$$

čia  $H$  – medienos apanglėjimo gylis,  $\text{mm}$ ;  $\tau_a$  – orientacinė medienos apanglėjimo trukmė,  $\text{min}$ .

7. Gaisro trukmė  $\tau$ ,  $\text{min}$ . apanglėjusios medienos bandinio atrinkimo vietoje skaičiuojama pagal lygtį:

$$\tau_b = \tau_a + \tau_o \quad (1.7)$$

čia  $\tau_a$  – medienos apanglėjimo trukmė,  $\text{min.}$ ;  $\tau_o$  – „indukcinis laikas“,  $\text{min.}$ ; jei mediena be apsaugos priemonių –  $\tau_o = 77 - 0,086T$ ; jei mediena su apsaugos priemonėmis –  $\tau_o = 94 - 0,101T$ .

GTC/GT 5 metodikoje abejonių kelia medienos anglėjimo greičio prognozavimo lygtyje 1.5 parinkta koeficiento, įvertinančio deguonies koncentraciją,  $k_d = 1,2$  reikšmė. Koeficientas parinktas naudojantis SBI (LST EN 13823:2010) bandymų metodu. Bandant pagal SBI, bandinį termiškai veikia kampo apačioje esantis  $30,7 \pm 2,0 \text{ kW}$  pastovios galios degiklis. Medienos bandinius veikiant pastovios galios degikliu susidaro pastovi temperatūra, taip pat yra laisvas oro pritekėjimas, o tai neatitinka standartinio gaisro sąlygų.

Taip pat taikant šį metodą neįvertinama, ar mediena prieš gaisrą buvo impregnuota antipireniniais tirpalais ar nebuvo. Manome, kad norint tai nustatyti, galima būtų taikyti elektrinės talpos ar elektrinio laidumo metodus. Elektrinio laidumo matavimo metodas taikomas norint nustatyti vandens druskingumą ar pieno kokybę, užšalimo temperatūrą (Moore *et al.* 2008; Daunoras, Knyš 2005; Knyš *et al.* 2002). Pieno elektrinis laidumas nustatomas pagal natrio, kalio, kalcio, magnio, chloro ir kitų jonų koncentraciją (Hamann, Gyodi, 1999; Barth, Worstorff, 2000; Hillerton, Walton, 1991; Hamann, Gyodi, 2000; Juozaitienė *et al.* 2010).

## 1.5. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos uždavinių formulavimas

1. Literatūroje yra informacijos, kai vieni autoriai atliko neimpregnuotos ar impregnuotos antipireniais medienos termogravimetrinę analizę azoto terpėje, kiti – oro terpėje, vakuomo sąlygomis. Dar yra atlikta impregnuotos medienos pjūvenų plokštės analizė skirtingose terpėse, tačiau literatūroje per mažai tos pačios neimpregnuotos ir impregnuotos vienodais antipireniniais tirpalais medienos termogravimetrinės analizės ir pirolizinio anglėjimo duomenų skirtingose terpėse.
2. Literatūroje per mažai informacijos apie gesinimo būdo įtaką susidariusios anglies savybėms.
3. Literatūroje nėra rasta duomenų apie galimybę patikrinti apanglėjusių medinių konstrukcijų padengimą antipireniniais tirpalais.

Apibendrinus literatūros apžvalgą suformuluoti šie sprendini uždaviniai:

1. Atlikti neimpregnuotos ir impregnuotos antipireniniais tirpalais medienos degimo ir anglėjimo tyrimus.
2. Atlikti iš įvairių rūšių neimpregnuotos medienos, esant skirtingai temperatūrai, gautos anglies tyrimus.
3. Atlikti iš įvairių rūšių impregnuotos medienos, esant skirtingai temperatūrai, gautos anglies tyrimus.
4. Nustatyti gesinimo sąlygų įtaką medienos piroliziniam anglėjimui.
5. Nustatyti degimo sąlygų įtaką medienos piroliziniam anglėjimui.
6. Remiantis gautais tyrimų rezultatais, pastatams su medinėmis konstrukcijomis sukurti naują, tikslesnį, standartinio gaisro temperatūros prognozavimo pagal jo laiką metodą.

---

## Tyrimams naudotų medžiagų ir bandymų metodikų apžvalga

Šiame skyriuje aprašomos tyrimams naudotos medžiagos ir bandiniai, jų paruošimas, apžvelgiami visi bandymų metodai ir bandymų įranga, kurie buvo naudoti atliekant tyrimus su impregnuota ir neimpregnuota mediena.

Šio skyriaus medžiaga paskelbta keturiuose straipsniuose (Mačiulaitis *et al.* 2012; Mačiulaitis *et al.* 2013; Jefimovas, Mačiulaitis 2014; Mačiulaitis *et al.* 2015) ir pristatyta šešiose mokslinėse konferencijose.

### 2.1. Tyrimams naudotos medžiagos ir bandiniai

Eksperimentams buvo naudota spygliuočių (pušis, eglė) ir lapuočių (drebulė, ąžuolas) mediena. Mediena prieš bandymus kondicionuota pagal standarto LST EN 13238:2010 reikalavimus.

Vienpusio konstrukcijų kaitinimo kameros metodui naudotų medienos bandinių aukštis ir plotis buvo atitinkamai 210 mm ir 150 mm, storis kito nuo 47 mm iki 59 mm. Naudota neimpregnuota ir antipireniniais tirpalais „BAK-1“ ir „Flamasepas-2“ impregnuota mediena. Impregnuota dengiant teptuku. Naudotos skirtingos antipirenų išėigos – 250 ml/m<sup>2</sup> (pusė gamintojų numatytos

išeigos) ir 500 ml/m<sup>2</sup> (gamintojų numatyta išeiga). 500 ml/m<sup>2</sup> išeiga buvo pasiekta per tris kartus, o 250 ml/m<sup>2</sup> – du. Tarp tepimų mediena buvo uždengiama plėvele ir apie 4–5 h laikoma kondicionavimo patalpoje, kad tirpalas įsigertų.

Kalorimetrinės bombos metodui buvo naudojama pagal 2.3. poskyryje aprašytą metodiką gauta anglis. Anglis porcelianinėje piestoje sutrinama grūstuve, toliau įdedama į atvirą indelį, kuris su anglimi kondicionuojamas laboratorinėje krosnelėje iki pastovios masės, krosnelės temperatūra apie 60 °C. Buvo nustatomas ir išdžiovinτος 60 °C temperatūroje iki pastovios masės laboratorinėje džiovykloje medienos (neimpregnuotos ąžuolo, drebulės, pušies, eglės, impregnuotos eglės ir pušies) šilumingumas. Tuo atveju bandytos medienos dulkių tabletės. Dulks gaunamos dilde pjovimo judesiu braukiant per medienos bandinio paviršių į šonus. Dilde iš 50 cm<sup>2</sup> ploto reikia gauti 2 g medienos dulkių.

Termogravimetrijos bandymams buvo naudoti apie 10 mg neimpregnuotos ir impregnuotos „BAK-1“ medienos gabaliukai. Impregnavimui buvo naudotas antipireninis tirpalas „BAK-1“. Iš pušies ir ąžuolo išpjauti ir išdžiovinti bandiniai (20 mm ilgio ir 15 mm pločio ir 10 mm storio) impregnante pilnai panardinti buvo mirkomi 24 valandas. Neimpregnuotos ir impregnuotos medienos bandiniai kondicionuoti pastovios temperatūros ir drėgmės patalpoje pagal standarto LST EN 13238:2010 reikalavimus.

SEM ir EDS tyrimams naudoti anglies bandiniai gauti neimpregnuotą ir impregnuotą medieną kaitinant termogravimetriniame analizatoriuje „Linseis STA PT-1600“, keliant temperatūrą 10 °C/min greičiu oro arba azoto aplinkose (išlaikant debitą 0,15 l/min) tik iki 400 °C arba pagal 2.3. poskyryje aprašytą metodiką. Impregnavimui buvo naudotas antipireninis tirpalas „BAK-1“. Iš pušies ir ąžuolo išpjauti ir išdžiovinti bandiniai (20 mm ilgio ir 15 mm pločio ir 10 mm storio) impregnante pilnai panardinti buvo mirkomi 24 valandas. Ištraukti iš impregnanto bandiniai kondicionuoti pastovios temperatūros ir drėgmės patalpoje pagal standarto LST EN 13238:2010 reikalavimus.

Elektrinės talpos ir elektrinio laidumo matavimo metodams buvo naudoti antipireniniai tirpalai „BAK-1“ ir „Flamasepas-2“, antiseptikai „Asepas“, „Asepas-1“ „Asepas-2“ ir „Asepas-3“. Medienos drožlėms gauti buvo išpjaujami 100 mm ilgio ir 50 mm pločio ir 20 mm storio bandiniai. Apskaičiavus reikiamą impregnanto kiekį, bandiniai buvo impregnuojami paviršiniu būdu.

Naudoti antipireniniai tirpalai „BAK-1“ ir „Flamasepas-2“ (veiklioji medžiaga – kalio karbonatas) bei antiseptikų koncentratai „Asepas“ (pagrindinis komponentas – boro rūgštis), „Asepas-1“ (didecildimetilamonio chloridas)

„Asepas-2“ (monoetanolaminas) ir „Asepas-3“ (didecildimetilamonio chloridas). Pradinis bandinių paruošimas vyko vienodai.

Buvo naudotos skirtingos antipirenų „BAK-1“ ir „Flamasepas-2“ išeigos – 100 ml/m<sup>2</sup>, 200 ml/m<sup>2</sup>, 300 ml/m<sup>2</sup>, 400 ml/m<sup>2</sup> ir 500 ml/m<sup>2</sup> (gamintojų rekomenduojama išeiga yra 500 ml/m<sup>2</sup>). Esant 400 ml/m<sup>2</sup> ir 500 ml/m<sup>2</sup> išeigai, danga buvo gauta per tris kartus, 200 ml/m<sup>2</sup> ir 300 ml/m<sup>2</sup> – per du kartus, o 100 ml/m<sup>2</sup> – per vieną kartą. Tarp tepimų mediena buvo uždengiama polietileno plėvele ir išlaikoma po ja apie 4–5 h, kad tirpalas įsigertų.

Antiseptiniai tirpalai paruošti pagal gamintojų rekomendacijas iš koncentratų praskiedžiant vandeniu, naudotos maksimalios rekomenduotos išeigos. Antiseptikas „Asepas“ praskiestas vandeniu santykiu 1:1, tirpalo išeiga 400 ml/m<sup>2</sup>, „Asepas-1“ praskiestas vandeniu santykiu 1:2, tirpalo išeiga 250 ml/m<sup>2</sup>, „Asepas-2“ praskiestas vandeniu santykiu 1:2, tirpalo išeiga 250 ml/m<sup>2</sup>, „Asepas-3“ praskiestas vandeniu santykiu 1:5, tirpalo išeiga 250 ml/m<sup>2</sup>. Antiseptiko „Asepas“ danga buvo gauta per tris kartus, o „Asepas-1“ „Asepas-2“ „Asepas-3“ per du kartus. Tarp tepimų mediena buvo uždengiama polietileno plėvele ir išlaikoma po ja apie 4–5 h, kad tirpalas įsigertų.

Anglis elektrinei talpai matuoti buvo gauta pagal 2.3. poskyryje aprašytą metodiką.

Bandymuose naudotų terpių sudėtis:

1 terpė: iš distiliuoto vandens ir neimpregnuotos eglės disperguotos anglies;

2 terpė: iš distiliuoto vandens ir neimpregnuotos pušies disperguotos anglies;

3 terpė: iš distiliuoto vandens ir impregnuotos „BAK-1“ (išeiga 500 ml/m<sup>2</sup>) pušies (gesintos audeklu) disperguotos anglies;

4 terpė: iš distiliuoto vandens ir impregnuotos „BAK-1“ (išeiga 250 ml/m<sup>2</sup>) pušies (gesintos audeklu) disperguotos anglies;

5 terpė: iš distiliuoto vandens ir impregnuotos „BAK-1“ (išeiga 500 ml/m<sup>2</sup>) pušies (gesintos vandeniu) disperguotos anglies;

6 terpė: iš distiliuoto vandens ir impregnuotos „Flamasepas-2“ (išeiga 500 ml/m<sup>2</sup>) pušies (gesintos audeklu) disperguotos anglies;

7 terpė: iš distiliuoto vandens ir impregnuotos „Flamasepas-2“ (išeiga 250 ml/m<sup>2</sup>) pušies (gesintos audeklu) disperguotos anglies;

8 terpė: iš distiliuoto vandens ir impregnuotos „Flamasepas-2“ (išeiga 500 ml/m<sup>2</sup>) pušies (gesintos vandeniu) disperguotos anglies;

9 terpė: iš distiliuoto vandens ir impregnuotos „BAK-1“ (išeiga 500 ml/m<sup>2</sup>) eglės (gesintos audeklu) disperguotos anglies;

10 terpė: iš distiliuoto vandens ir impregnuotos „BAK-1“ (išeiga 250 ml/m<sup>2</sup>) eglės (gesintos audeklu) disperguotos anglies;

11 terpė: iš distiliuoto vandens ir impregnuotos „BAK-1“ (išeiga 500 ml/m<sup>2</sup>) eglės (gesintos vandeniui) disperguotos anglies;

12 terpė: iš distiliuoto vandens ir impregnuotos „Flamasepas-2“ (išeiga 500 ml/m<sup>2</sup>) eglės (gesintos audeklu) disperguotos anglies;

13 terpė: iš distiliuoto vandens ir impregnuotos „Flamasepas-2“ (išeiga 250 ml/m<sup>2</sup>) eglės (gesintos audeklu) disperguotos anglies;

14 terpė: iš distiliuoto vandens ir impregnuotos „Flamasepas-2“ (išeiga 500 ml/m<sup>2</sup>) eglės (gesintos vandeniui) disperguotos anglies.

## 2.2. Drėgmės matavimo metodas

Bandinių drėgmė neviršijo 15 %, ji matuota drėgnomačiu „HPM 2000“, veikiančiu elektrinio laidumo matavimo principu.

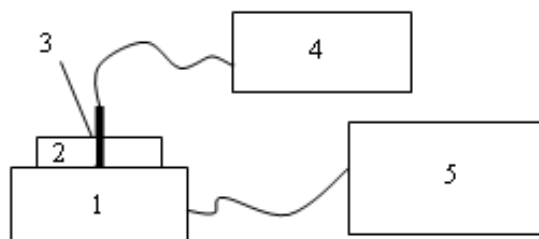
## 2.3. Vienpusio konstrukcijų kaitinimo metodas

Siekiant nustatyti skirtingos rūšies medienos apanglėjimo ypatumus skirtingose temperatūrose, buvo panaudota speciali vienpusio konstrukcijų kaitinimo kamera pagal šaltinius (Lukošius 2004; Lipinskas, Mačiulaitis 2005). Ši įranga užtikrina tiriamojo bandinio modeliūtą kaitinimą iš vienos pusės iki 950 °C. Įrenginį sudaro vienpusio konstrukcijų kaitinimo prietaisas, termoregulatorius, matavimo priemonės ir jų rodmenis fiksuojanti aparatūra (2.1 pav.). Temperatūra buvo matuojama K tipo termoporomis. Termoporų matavimo rodmenys fiksuojami „Eurotherm“ savirašiu, kuris temperatūrą fiksuoja kas 1 s.

Vienpusio konstrukcijų kaitinimo kamera sudaryta iš plieninio karkaso, ant kurio iš 2 mm storio nerūdijančio plieno lakštų suformuota 200×200×50 mm dydžio kaitinimo kamera. Iš vienos pusės kaitinimo kamera izoliuota aukštomis temperatūroms atsparia šiltinamąja izoliacija. Kaitinimo kamerai šildyti buvo naudojami 8 vnt. 32A13/0,7T220 tipo vamzdiniai elektriniai kaitinimo elementai, kurių kiekvieno galingumas buvo 0,7 kW, skersmuo – 13 mm, o ilgis – 200 mm. Visi kaitinimo elementai sujungti lygiagrečiai.

Eksperimento principas – kaitinti bandinį iš vienos pusės kaip numatyta ir standarte LST EN 1363 – 1:2000 pagal reglamentuotą temperatūros – laiko priklausomybę (2.1 lentelė).

Bandymui atlikti anksčiau aprašyta įranga užtikrina pasirinktą šiluminę apkrovą. Be abejo, temperatūros pasiskirstymui konstrukcijos skerspjūvyje turi įtakos ir konstrukcijos paviršiui tenkanti šiluminė apkrova bei apkrovos vertės kaita priklausomai nuo kaitinimo režimo.



**2.1 pav.** Vienpusio konstrukcinių elementų kaitinimo įrangos principinė schema: 1 – vienpusio konstrukcinių elementų kaitinimo prietaisas; 2 – tiriamosios konstrukcijos fragmentas; 3 – temperatūros matavimo įranga; 4 – matavimo priemonių rodmenis fiksuojantis savirašis; 5 – kaitinimo kameros temperatūrą reguliuojantis termoreguliatorius

**Fig. 2.1.** The principal scheme of the one-side heating equipment that has been used for one side heating tests: 1 – the one-side heating apparatus; 2 – fragment of the tested structure; 3 – the temperature and heat flow measuring equipment; 4 – the Eurotherm 401 recorder; 5 – the TR-5 controller for regulation of temperature in the heating chamber

Pagrindinė pasirinkta šiluminė apkrova buvo reglamentuojama standartinio gaisro temperatūros priklausomybe nuo laiko (2.1 lentelė), kuri imituoja išsipilėjusio gaisro stadiją (post – flashover). Naudojantis minėtąja priklausomybe, konstrukcijų atsparumo ugniai bandymai atliekami įvairiose pasaulio šalyse (pasirinktos temperatūros – laiko priklausomybės atveju temperatūra iš pradžių kyla apie 100 °C/min greičiu).

Skirtinga temperatūros kaitos sparta kaitinimo kameroje svarbi keliais aspektais. Greitai pasiekta aukšta temperatūra imituoja pačias nepalankiausias tiriamajai medžiagai aplinkos sąlygas, kai joje prasideda nepertraukiamas šilumos sklidimo procesas, darantis įtaką fizikiniams – cheminiams virsmams tiriamojoje medžiagoje.

Naudojant minėtą įrangą medienos bandiniai buvo kaitinami tam tikrą iš anksto numatytą laiko tarpą  $t$ , min (5, 10, 20, 30 ir 45). Per šį laiką pasiektos vidutinės kaitinimo temperatūros pateiktos 2.1 lentelėje. Po šio laiko bandinys buvo ištraukiamas iš kameros ir užgesinamas uždengiant jį nedegiu audiniu arba vandeniu, naudojant purkštuvą.

Ataušus bandiniui slankmačiu buvo išmatuojamas tiriamosios medienos anglies gylis, kaip parodyta 2.2 paveiksle – slankmačiu duriant per anglies vidurį kol matavimo priemonė atsirems į išlikusią sveikos medienos dalį, o matavimo rezultatas yra ne mažiau kaip 3 matavimų vidurkis. Toliau, jeigu bandinys nudegė, išmatuojamas nudegusio sluoksnio storis, o anglies gylio ir nudegusio bandinio sluoksnio suma vadinama apanglėjimo gyliu  $H$ , mm. Kiekvieną numatytą laiką buvo kaitinami trys bandiniai. Išmatavus apanglėjimo gylį apskaičiuojamas medienos anglėjimo greitis  $\beta$ , mm/min, pagal tokią lygtį (2.1):

$$\beta = \frac{H}{t}, \quad (2.1)$$

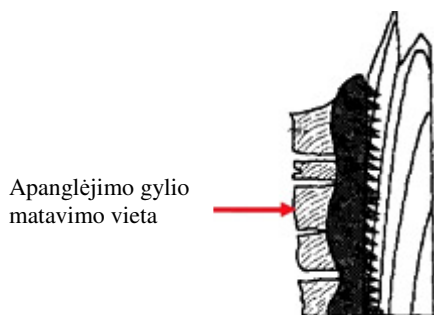
čia  $\beta$  – medienos apanglėjimo greitis, mm/min,  $t$  – kaitinimo trukmė, min,  $H$  – apanglėjimo gylis, mm.

**2.1 lentelė.** Maksimali pasiekta temperatūra kameroje priklausomai nuo kaitinimo trukmės

**Table 2.1.** The maximal reached temperature in the heating chamber against time

Kaitinimo trukmė, min	Pasiekta maksimali kaitinimo temperatūra, °C
5	580
10	680
20	780
30	840
45	900

Šių bandymų metu susidariusi anglis buvo naudojama tolesniems tyrimams. Tam peiliu nuo bandinio paviršiaus buvo nuskutamas (iki 5 mm storio) susidariusios anglies sluoksnis.



**2.2 pav.** Apanglėjimo gylio matavimas  
**Fig. 2.2.** Measurement of charring depth



## 2.4. Kalorimetrinės bombos metodas

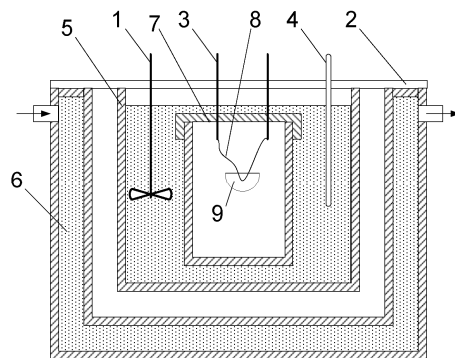
Susidariusi anglis toliau tiriama standarte LST EN ISO 1716:2010 „Statybinių gaminių degumo bandymai. Degimo šilumos nustatymas“ aprašytu bandymų metodu, kuris naudojamas A1 ir A2 medžiagų degumo klasėms nustatyti pagal LST EN 13501-1:2007 standartą. Šiuo metodu galima nustatyti suminę degimo šilumą ir visuminę degimo šilumą. Suminė degimo šiluma vadinama medžiagos degimo šiluma, kai bandinys visiškai sudega, o visas susidaręs vanduo kondensuojasi apibrėžtomis (standartinėmis) sąlygomis. Visuminė sudegimo šiluma – medžiagos degimo šiluma, kai bandinys visiškai sudega, o visas susidaręs vanduo apibrėžtomis sąlygomis yra garų pavidalo. Tyrimų metu buvo nustatinėjama visuminė sudegimo šiluma, kuri tekste toliau vadinama šiluminiumu ir žymima PCS. Šio bandymo esmė yra nustatyti, kokį šilumos kiekį išskiria visiškai sudegusi mediena ar medžio anglis. Šiam tikslui pasiekti naudojama speciali įranga (2.3 pav.). Maišiklis veikia pastoviu dažniu. Kai kalorimetriniame inde temperatūra kyla ne sparčiau kaip  $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$  per 10 min, uždegamas bandinys ir matuojamas temperatūros kitimas laike.

Į tigli (kurio matmenys: 25 mm skersmuo, 19 mm aukštis, 1,5 mm sienelės storis) įberiama 0,5–1,0 gramo kondicionuotos iki pastovios masės sutrintos anglies. Bandinys pasveriamas analitinėmis svarstyklėmis 0,0001 gramo tikslumu. Tiglis talpinamas į kalorimetrinę bombą. Prie kalorimetrinės bombos elektrodų pritvirtinama padegamoji vielutė (prieš tai ją pasvėrus) taip, kad jos centre suformuota spiralė kontaktuotų su tiglyje esančiu bandiniu. Kalorimetrinė bomba patalpinama į savo plieninį korpusą ir standžiai užsukama.

Atlikus šiuos veiksmus, kalorimetrinės bombos talpa užpildoma suslėgtu deguonimi (99,5 % grynumo), sudarant joje 3,0–3,5 MPa slėgį. Tuo pat metu kalorimetrinis indas pripildomas vandens tiek, kad jo masė sudarytų 3,4 kg. Vandens temperatūra kalorimetriniame inde maždaug sulyginama su aplinkos temperatūra. Į nusistovėjusios temperatūros vandenį patalpinama paruošta kalorimetrinė bomba taip, kad vanduo truputį apsemtų jos viršų. Prie elektrodų prijungiami uždegimo laidai ir uždaromas apvaskalo dangtis. Visa bandymo įranga valdoma kompiuteriu.

Kompiuterinė programa įrangą išjungia automatiškai sudegus bandiniui ir nusistovėjus temperatūrai. Kompiuterinė programa taip pat apskaičiuoja bandinio šilumingumą MJ/kg. Pasibaigus bandymui, nukeliamas apvaskalo dangtis, kalorimetrinė bomba ištraukiama ir nusausinama. Atsukus deguonies tiekimo ventilių, išleidžiamas talpoje esantis deguonis, taip sumažinant slėgį. Atsukus

kalorimetrinės bombos veržlę, atsargiai išimamas bandinys. Jei bandymas pavyko, tiglyje neturi likti nei nuosėdų, nei suodžių, nei kitokių medžiagos likučių išskyrus neorganinės kilmės liekanas (druskas).



**2.3 pav.** Kalorimetro sudedamosios dalys: 1 – maišiklis; 2 – apvalkalo dangtis; 3 – uždegimo laidai; 4 – termometras; 5 – kalorimetro indas; 6 – vanduo apvalkale; 7 – kalorimetrinė bomba; 8 – padegamoji viela; 9 – tiglis

**Fig. 2.3.** Calorimeter parts: 1 – mixer for uniform mixing of water, 2 – jacket cover, 3 – fuse cables, 4 – water thermometer, 5 – calorimeter vessel, 6 – water in the jacket, 7 – calorimetric bomb, 8 – fuse wire, 9 – crucible containing the sample

Atliekama po tris bandymus iš vieno medienos bandinio susidariusios anglies. Vienodą laiko tarpą buvo kaitinama po tris bandinius, todėl anglies šilumingumu laikomas devynių bandymų aritmetinis vidurkis. Buvo nustatomas ir išdžiovinotos 60 °C temperatūroje iki pastovios masės laboratorinėje džiovykloje medienos (neimpregnuoto ąžuolo, drebulės, pušies, eglės ir impregnuotos eglės) šilumingumas. Tuo atveju bandytos medienos drožlių tabletės, o šilumin-gumo vertės apskaitomos kaip trijų bandymų reikšmių aritmetinis vidurkis.

## 2.5. Termogravimetrinės analizės metodas

Termografinė analizė atlikta naudojant termogravimetrinį analizatorių „Linseis STA PT-1600“. Temperatūra matuota K tipo termopora, naudoti platinos ir aliuminio oksido tigliai su dangteliais. Analizė atlikta temperatūrų intervale nuo 25 °C iki 1000 °C. Temperatūros kėlimo greitis 10 °C/min. Analizė buvo atlikta azoto ir atmosferos oro dujinėse aplinkose. Azoto bei oro debitas 0,15 l/min. Bandymams buvo naudoti apie 10 mg neimpregnuotos ir impregnuotos „BAK-1“ medienos gabaliukai.

Abscisių ašyje buvo fiksuojama temperatūros kreivė, o ordinačių – termogravimetrijos (TG), diferencinės terminės analizės (DTA) ir diferencinės termogravimetrijos (DTG).

Termogravimetrija (TG) – metodas, kurio metu registruojamas bandinio masės pokytis priklausomai nuo temperatūros ar laiko kaitinant jį tam tikroje aplinkoje reguliuojamu greičiu.

Diferencinė terminė analizė (DTA) – fizikinė cheminė analizė, pagrįsta kaitinamų tiriamosios medžiagos ir etalono temperatūrų skirtumo matavimu, esant tam tikram temperatūriniam režimui specifinėje dujų aplinkoje.

Diferencine termogravimetrija (DTG) registruojama masės pokyčio išvestinė, kaip temperatūros arba laiko funkcija.

## **2.6. Skenuojančios elektroninės mikroskopijos ir energijos dispersijos spektroskopijos tyrimai**

Buvo atlikti neimpregnuotos ir impregnuotos pušies anglies liekanos mikroskopijos (SEM) ir energijos dispersijos spektroskopijos (elementinės sudėties, EDS) tyrimai.

Vakuume generuojamas pirminis elektronų pluoštelis, kuris greitintas elektriniame lauke ir lėšiais formuojamas magnetiniame lauke. Susiaurintas pluoštelis suformuoja elektronų spindulį, kuris sufokusuotas nukreipiamas į bandinio paviršių. Nuo skenuojamo paviršiaus gaunama atspindėtų elektronų emisija, sužadinama antrinių elektronų bei rentgeno spindulių emisija. SEM detektorius registruoja antrinius elektronus, kurie naudojami paviršiaus vaizdui formuoti. Kartu su skenuojančiu elektroniniu mikroskopu naudojama energijos dispersijos spektroskopija (EDS). Ja galima analizuoti bandinio paviršiaus elementinę sudėtį. Analizė remiasi principu, kad kiekvienas elementas turi savitą atominę struktūrą. EDS nefiksuoja lengvesnių atomų už borą (H, He ir Li). Tiriant bandinį su SEM gaunami Rentgeno spinduliai. Į nesusžadintą atomą krintantis energingas elektronas išmuša to atomo elektroną iš orbitalės. Atsiranda elektrono vakansija, kurią užima elektronas iš aukštesnės orbitalės, taip išlaisvindamas dalį energijos. Ši energija išspinduliuojama charakteringais Rentgeno spinduliais, kurie fiksuojami detektoriumi. Kadangi skirtingų elementų atomai išspinduliuoja skirtingą energijos kiekį, galima analizuoti šias energijas ir nustatyti elementinę medžiagos sudėtį.

Tyrimai atlikti naudojant elektroninę skenuojantį mikroskopą „JEOL JSM-7600F“ su EDS mikroanalizės sistema „Oxford INCA Energy X-Max20“, ku-

rio skiriamoji geba yra 1,5 nm, didinimas nuo 25 iki 1000000 kartų, bandymų metu naudota 2,0 kV, 4,0 kV ir 10 kV įtampa, tiriamų bandinių paviršius padengtas auksu, naudotas 1000 kartų didinimas.

## 2.7. Elektrinės talpos matavimo metodas

Tyrimams naudotą įrangą (2.4 pav.) sudaro prietaisas elektrinei talpai matuoti – matuoklis „E7-13“, variniais laidais sujungtas su nerūdijančio plieno elektrodais, kurių storis 1 mm, plotis 12 mm, aukštis 30 mm, atstumas tarp elektrodų 24 mm, o prietaiso veikimo dažnis 1000 Hz.



**2.4 pav.** Elektrinės talpos matavimo įranga  
**Fig. 2.4.** Equipment for measuring electrical capacitance

Buvo matuojama terpės (mišinio), sudaryto iš distiliuoto vandens ir disperguotos (sutrintos) anglies dalelių arba medienos drožlių (jų skersmuo ne didesnis kaip 250  $\mu\text{m}$ ), supiltų į stiklinį indą, kurio skersmuo 36 mm, gylis 58 mm, elektrinė talpa. Terpės (mišinio) sudėtis: 50 g distiliuoto vandens ir 0,1 g disperguotos bandomosios medžiagos.

Elektrinė talpa – tai fizinis dydis, apibūdinantis laidininko sugebėjimą kaupti elektros krūvį. Jis lygus talpai tokio kūno, kuriam suteikus vieno kulono krūvį, potencialas padidėja vienu voltu. Elektrinė talpa nepriklauso nuo laidininko medžiagos. Elektros krūviai pasiskirsto tik laidininko išoriniame paviršiuje. Elektrinė talpa priklauso nuo laidininko paviršiaus ploto, formos, atstumo iki kito laidininko ir aplinkos, būtent pastarojo parametro kitimu mes ir rėmės matavimuose, kadangi keičiasi tik terpė, o kiti parametrai yra nekintantys.

## 2.8. Elektrinio laidumo matavimo metodas

Analogiškai buvo ruošiama terpė (mišinys) ir elektriniam laidumui matuoti. Bandinių elektrinis laidumas buvo matuojamas multimetru „Hanna HI4521“ (2.5 pav.).



**2.5 pav.** Elektrinio laidumo matavimo įranga

**Fig. 2.5.** Equipment for measuring electrical conductivity

Gryni skysčiai (distiliuotas vanduo, sieros rūgštis, šarmai) išskyrus neorganinių druskų, metalų oksidų lydalus, yra prasti elektros laidininkai, o kai kurie ir visai geri izoliatoriai. Elektros srovei yra laidūs neorganinių druskų, šarmų ir rūgščių tirpalai. Medžiagos, kurios ištirpintos arba išlydytos praleidžia elektros srovę, vadinamos elektrolitais. Elektrolitui tirpstant vandenyje, molekulės suyra į teigiamą ir neigiamą elektros krūvį turinčias dalis, vadinamas jonais. Nesant išorinio elektrinio lauko, tirpalo jonai ir molekulės juda chaotiškai. Atsiradus tirpale elektriniam laukui, atsiranda ir kryptingas jonų judėjimas: teigiami jonai juda link neigiamo elektrodo, vadinamo katodu, o neigiami jonai – link teigiamo elektrodo, vadinamo anodu. Kiekviename elektrolite elektros srovę sukuria teigiamieji ir neigiamieji jonai, t.y. įelektrinti medžiagos atomai bei molekulės. Šie du priešingi jonų srautai ir sudaro elektros srovę elektrolituose. Taigi elektrolitų laidumas yra joninis. Elektrolitų laidumas priklauso nuo tirpalo koncentracijos ir nuo temperatūros.

Matavimams buvo panaudota distiliuoto vandens, kaip prasto elektros laidininko savybė ( $3\text{--}4\ \mu\text{S}/\text{cm}$ ), o pridėjus medienos drožlių ar sutrintos anglies, kuriose yra neorganinių druskų, priklausomai nuo koncentracijos sukuriame gerokai elektros srovei laidesnį elektrolitą (iki  $540\ \mu\text{S}/\text{cm}$ ) – toks yra impregnavimo antipirenais nustatymo principas.

## 2.9. Tyrimų rezultatų statistinis apdorojimas

Regresinei analizei atlikti duomenys buvo grupuojami ir paruošiami programa „MS Excel“, o eksperimentiniams duomenims statistiškai apdoroti buvo naudojama kompiuterinė programa „STATISTICA 7“ (Sakalauskas 1998). Šia programa atliktos eksperimentinių duomenų regresinė analizė bei gautos regresinės kreivės patikimumo statistinė analizė. Regresinė analizė nustato statistinio ryšio pobūdį ir aprašo priklausomojo kintamojo vidutinių reikšmių priklausomybę nuo vieno ar kelių nepriklausomųjų kintamųjų reikšmių matematine formule ir kartu padeda prognozuoti funkcijos reikšmes.

Buvo tikrinami įvairūs matematiniai modeliai: tiesinis ( $y = b_0 + b \cdot x$ ), su lūžio tašku ( $y = (b_{01} + b_{11} \cdot x_1 + \dots + b_{m1} \cdot x_m) \cdot (y \leq b_n) + (b_{02} + b_{12} \cdot x_1 + \dots + b_{m2} \cdot x_m) \cdot (y > b_n)$ ). Priklausomybei išreikšti buvo pasirenkama tokia funkcija, kuri tiksliausiai apibūdins duomenų pasiskirstymo pobūdį. Buvo apskaičiuoti regresinio modelio kokybės rodikliai: koreliacijos  $R$  ir determinacijos  $R^2$ . Šie koeficientai turi būti artimiausi vienetui (Čekanavičius, Murauskas 2004; Martinėnas 2004). Jeigu  $R$  koeficiento reikšmė yra tarp 0,90 ir 1, tai tarp tiriamųjų dydžių yra labai stiprus tarpusavio ryšys, kai  $0,7 < R < 0,89$ , stiprus ryšys. Kai dydis yra tarp 0,69 ir 0,4, jis yra vidutinio stiprumo, o kai mažiau nei 0,4, priklausomybė tarp dydžių silpna (Čekanavičius, Murauskas 2004; Martinėnas 2004). Vidutinis standartinis nuokrypis  $S_e$  išreiškiamas kvadratine šaknimi iš normuotos klaidų nuokrypio kvadratų sumos. Kuo apskaičiuotieji  $S_e$  dydžiai mažesni, tuo mažesnis nuokrypis nuo regresinės kreivės (Čekanavičius, Murauskas 2004; Martinėnas 2004).

## 2.10. Antrojo skyriaus išvados

1. Termogravimetrijos, skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos ir energijos dispersijos spektroskopijos metodai leidžia ištirti neimpregnuotos ir antipireniais impregnuotos medienos degimo ir anglėjimo ypatumus priklausomai nuo dujinės terpės.
2. Medienos anglies elektrinės talpos ir elektrinio laidumo tyrimų metodai leidžia kokybiškai įvertinti antipirenų panaudojimą.
3. Vienpusio konstrukcijų kaitinimo kameros, degimo šilumos, drėgnumo bandymų metodai leidžia atlikti neimpregnuotos ir impregnuotos medienos degimo ir anglėjimo procesų tyrimus.
4. Pasirinktas bandymų įrangos kompleksas leidžia sukurti naują metodą standartinio gaisro temperatūrai pagal jo trukmę prognozuoti.

---

## Statybinės medienos pirolizinio anglėjimo tyrimai

Šio skyriaus medžiaga paskelbta penkiuose straipsniuose (Jefimovas 2011; Mačiulaitis *et al.* 2012; Mačiulaitis *et al.* 2013; Jefimovas, Mačiulaitis 2014; Mačiulaitis *et al.* 2015) ir pristatyta septyniuose mokslinėse konferencijose.

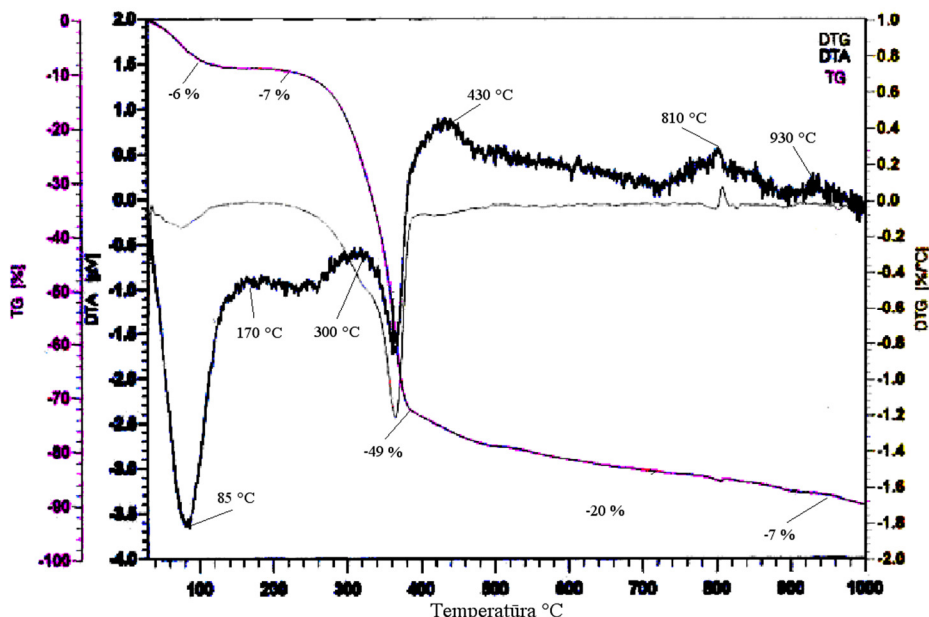
### 3.1. Neimpregnuotos ir antipirenais impregnuotos medienos degimo ir anglėjimo ypatumai priklausomai nuo dujinės terpės

Norėdami ištirti medienos pirolizinio anglėjimo mechanizmą, atlikome platesnius neimpregnuotos ir antipireniniu tirpalu impregnuotos spygliuočių (pušies) ir lapuočių (ąžuolo) medienos termogravimetrinius tyrimus (TG, DTG ir DTA priklausomai nuo temperatūros  $T$ ) skirtingose dujinėse terpėse (ore ir azote), siekdami imituoti tikėtiną gaisro sąlygą. Dominuojančios medienos oksidacijos reakcijos oro terpėje yra būdingos atviriems gaisrams, tuo tarpu pirolizinio anglėjimo ir oksidacijos reakcijos azoto terpėje, tikėtina, modeliuoja ryškų deguonies trūkumą. Tačiau iki šiol nėra ištirta kaip kinta tos pačios medienos

pirolizės, anglėjimo ir oksidacijos (degimo) mechanizmas skirtingose terpėse bei kokie antipirenų veikimo ypatumai pasireiškia tose skirtingose terpėse.

Buvo atlikti pušies (3.1, 3.2 pav.) ir ąžuolo (3.3, 3.4 pav.) medienos termogravimetriniai tyrimai skirtingose dujų terpėse: azoto (3.1, 3.3 pav.) ir oro (3.2, 3.4 pav.).

Pušies pirolizė azoto aplinkoje vyksta etapais (3.1 pav.). Endoeftas DTA kreivėje (min  $\sim 85^\circ\text{C}$ ) gali būti aiškinamas medienoje buvusios drėgmės (vandens) pašalinium. Čia masės nuostolis  $\sim 6\%$  (TG kreivė).



3.1 pav. Pušies medienos termogravimetrinės analizės kreivės azoto terpėje  
Fig. 3.1. Curves of thermogravimetric analysis in nitrogen medium for natural pine wood

Egzoeftas pirmame etape pasireiškia  $85\text{--}230^\circ\text{C}$  temperatūroje (max  $\sim 170^\circ\text{C}$ ). Tuomet tikėtina vyksta hemiceliuliozės pirolizės ir oksidacijos reakcijos. Masės nuostolis šiame etape  $\sim 7\%$ .

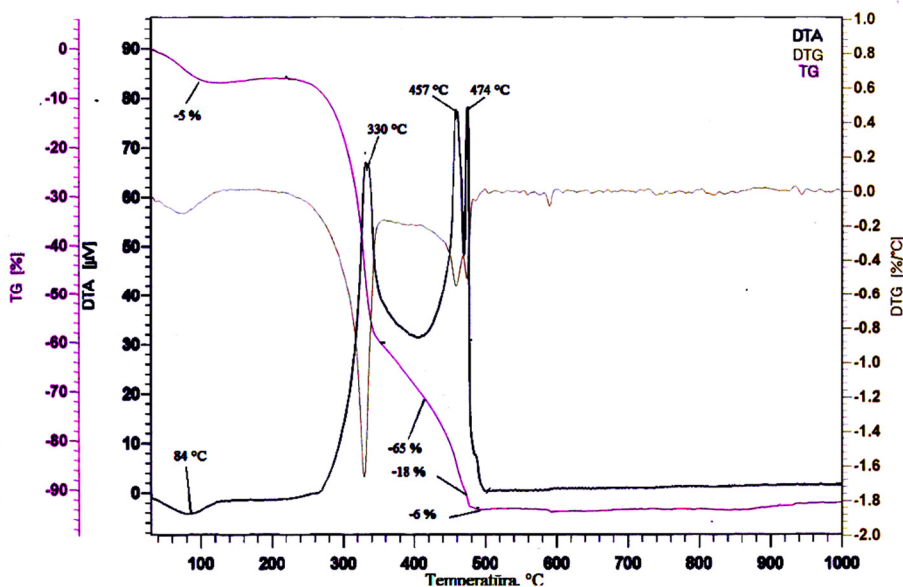
Antrasis egzoterminis efektas vykstant pirolizei pasireiškia  $230\text{--}361^\circ\text{C}$  temperatūroje (max  $\sim 300^\circ\text{C}$ ). Šiame etape masė prarandama staiga, o nuostolis sudaro  $\sim 49\%$ . Tai reiškia, kad susidaro ir didžioji dalis lakių dujų ir vyrauja celiuliozės skilimas bei degimas.



Trečiasis egzoterminis efektas, tuo pačiu ir pirolizės etapas vyko pasiekus aukštesnę nei 361 °C temperatūrą ir baigėsi apie 710 °C. Jo maksimumas ~430 °C. Procesas vyko žymiai lėčiau nei antrame etape ir jame vyravo lignino gazifikacijos ir oksidacijos reakcijos. Šio etapo masės nuostoliai ~20 %.

Vėliau pasireiškia dar du akivaizdūs egzoeftakai: su maksimumais ~810 °C ir ~930 °C. Tai būtų galima aiškinti pačios anglies ir jos monoksido degimu. Beje, šių etapų masės nuostoliai ~7 %. Iš viso bendri masės nuostoliai sudarė ~89 %.

Pušies gazifikacija ir degimas oro terpėje taip pat vyksta etapais (3.2 pav.). Endoeftakas DTA kreivėje (min 84 °C) gali būti aiškinamas medienoje buvusios drėgmės pašalinimu. Masės nuostolis siekia ~5 % (TG kreivė).



3.2 pav. Pušies medienos termogravimetrinės analizės kreivės oro terpėje  
Fig. 3.2. Curves of thermogravimetric analysis in air medium for natural pine wood

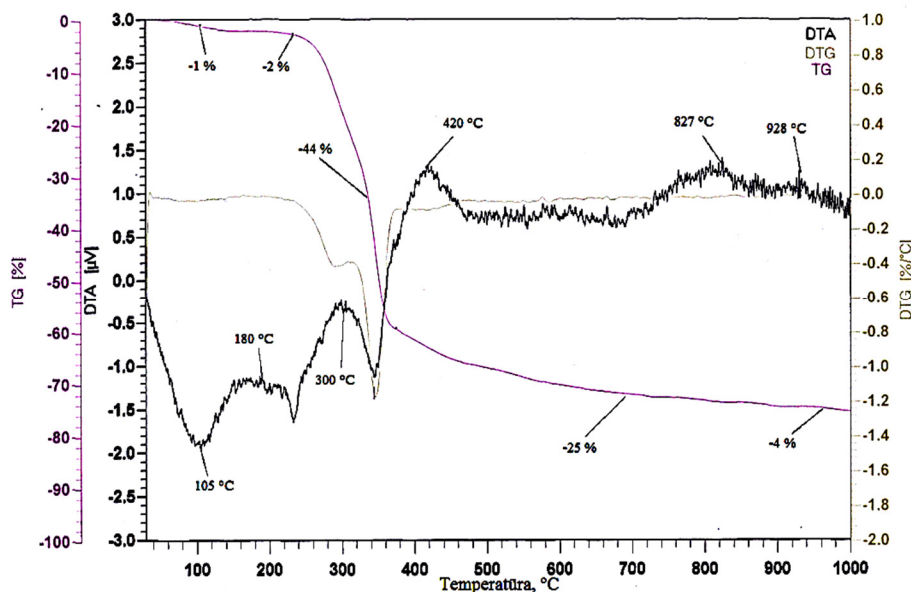
Pirmas egzoterminis efektas, vykstant hemiceliuliozės pirolizei ir oksidacijai, pasireiškia 84–405 °C temperatūroje (max ~330 °C). Reikia akcentuoti, kad iš esmės yra skirtinga ir kreivės DTA eiga pirmame etape palyginus su analogiška azoto terpėje. Masės nuostolis šiame etape ~65 % nuo bendros bandinio masės. Tai intensyviausias masės praradimas ir jis labai skiriasi nuo rezultato bandant azoto dujose (3.2 pav.).

Antrasis egzoterminis efektas, vykstant celiuliozės pirolizei ir degimui, pasireiškia 405–470 °C temperatūroje (max ~457 °C). Masė prarandama gana greitai, o masės nuostoliai – ~18 %.

Trečiasis egzoterminis efektas, vykstant lignino skilimo ir degimo reakcijoms, pasireiškia 470–500 °C temperatūroje (max ~474 °C). Masės nuostolis šiame etape – ~6 %.

Pastarųjų dviejų etapų kreivių charakteris, lyginant su analogiškais azoto terpėje, labai skiriasi. Taip pat rezultatai rodo, jog 500–1000 °C temperatūros intervale toliau praktiškai jokie procesai nebevyksta. Iš viso bendri masės nuostoliai sudarė ~94 %.

Ažuolo gazifikacija ir degimas azoto terpėje taip pat vyksta etapais (3.3 pav.). Endoeftas DTA kreivėje (min ~105 °C) gali būti aiškinamas medienoje buvusios drėgmės pašalinimu, kas sudaro ~1 % bendros masės.



3.3 pav. Ažuolo medienos termogravimetrinės analizės kreivės azoto terpėje  
Fig. 3.3. Curves of thermogravimetric analysis in nitrogen medium for natural oak wood

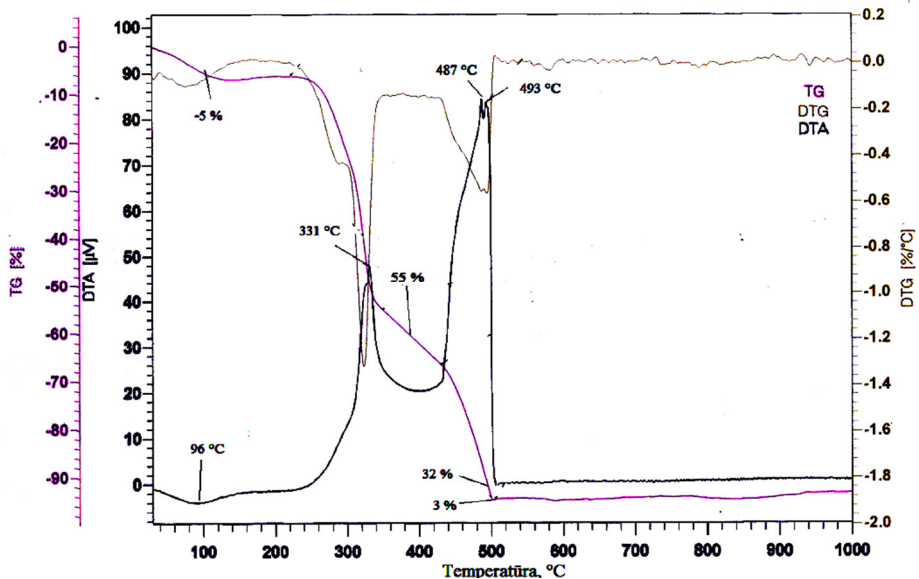
Egzoeftas pirmame etape pasireiškia 105–233 °C temperatūroje (max ~180 °C). Šiame etape taip pat vyksta hemiceliuliozės pirolizės ir oksidacijos reakcijos. Masės nuostolis šiame etape sudaro ~2 %.

Antrasis pirolizės etapas vyksta esant 233–344 °C temperatūrai. Jo maksimumas ~300 °C. Šiame etape masė prarandama dideliu greičiu, o jos nuostolis yra ~44 %. Šiame etape susidaro didžioji dalis lakiųjų medžiagų, vyrauja celiuliozės skilimas ir jos pirolizės produktų degimas.

Trečiasis egzoterminis efektas, vykstant pirolizei ir oksidacijai, pasireiškia 344–695 °C temperatūroje (max ~420 °C). Šiame etape masės nuostolis sudaro ~25 %. Jame vyrauja lignino skilimo ir jo produktų degimo reakcijos.

Vėliau pasireiškia dar du akivaizdūs egzoeftakai: su maksimumais ~827 °C ir ~928 °C. Tai būtų galima aiškinti pačios anglies ir jos monoksido degimu. Beje, šių etapų masės nuostoliai ~4 %. Iš viso bendri masės nuostoliai sudarė ~76 %.

Ažuolo skilimas oro terpėje taip pat vyksta etapais (3.4 pav.). Endoeftakas DTA kreivėje (min 96 °C) taip pat gali būti aiškinamas medienoje buvusios drėgmės pašalinimu. Masės nuostolis siekia ~5 %.



3.4 pav. Ažuolo medienos termogravimetrinės analizės kreivės oro terpėje  
Fig. 3.4. Curves of thermogravimetric analysis in air medium for natural oak wood

Egzoeftakas pirmame etape, pasireiškia 96–400 °C temperatūroje (max ~331 °C). Šiame etape taip pat vyksta hemiceliuliozės pirolizės ir oksidacijos reakcijos. Šiame etape masė prarandama labai dideliu greičiu, o jos nuostolis sudaro ~55 %.

Antrasis celiuliozės pirolizės ir jos produktų oksidacijos etapas vyksta esant 400–490 °C temperatūrai. Egzoeфекto maksimumas – ~487 °C. Masės nuostolis šiame etape sudaro ~32 %.

Trečiasis pirolizės etapas vyksta esant 490–505 °C temperatūrai. Egzoeфекto maksimumas – ~493 °C. Masės nuostolis šiame etape sudaro ~3 %. Šiame etape vyrauja lignino destrukcijos ir degimo reakcijos.

Iš viso bendri masės nuostoliai sudarė ~95 %. Taip pat rezultatai rodo, jog 505–1000 °C temperatūros intervale toliau praktiškai jokie procesai nebevyksta.

Kaip matome iš 3.1–3.4 paveiksluose pateiktų termogramų, ažuolo ir pušies termogravimetrinės analizės rezultatai skirtingose terpėse skiriasi iš esmės, tačiau pagal pobūdį gaunami panašūs rezultatai atliekant tyrimus vienodose dujų terpėse.

Medienos pirolizė ir oksidacija azoto terpėje prasideda ir intensyviau vyksta žemesnėse temperatūrose. Tai galima paaiškinti tuo, jog šie procesai vyksta dėl medienoje esančio deguonies. Mediena, veikiant temperatūrai, yra atpalaiduodama elementinį deguonį, kuris tuo pačiu metu dalyvauja anglies, vandens ir kitų tikėtinų elementų oksidacijos reakcijose.

Vykdamas bandymus oro terpėje atskirų medienos komponentų pirolizė ir oksidacija prasideda ir intensyviau vyksta aukštesnėse temperatūrose, bet baigiasi pasiekus ~500 °C. Tai rodo, kad esant pakankamai deguonies, anglis visiškai oksiduojasi pakankamai žemoje (~500 °C) temperatūroje ir nesusidaro anglinės liekanos. Tačiau tik ne santykinai „inertinėje“ azoto aplinkoje, kai yra deguonies trūkumas. Tokiomis flegmatizuojančiomis sąlygomis (viršijus 500 °C temperatūrą) dominuoja sudėtingas pirolizinis anglėjimo ir anglies oksidacijos procesas, tikėtina, dalyvaujant ir susidarantiame vandeniui (garų pavidalu).

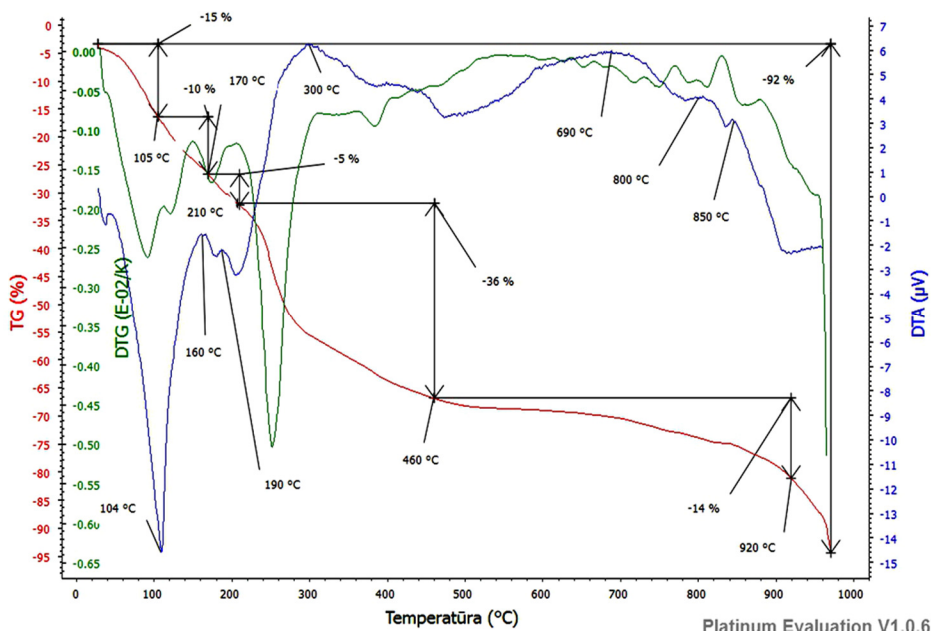
Vėliau taip pat buvo atlikta impregnuotos „BAK-1“ antipireniniu tirpalu pušies ir ažuolo termogravimetrinė analizė, siekiant nustatyti antipirenų įtaką.

Pušies, impregnuotos „BAK-1“ antipirenu, pirolizė azoto aplinkoje taip pat vyksta etapais (3.5 pav.). Endoeфекtas DTA kreivėje (min ~104 °C) gali būti aiškinamas medienoje buvusios kapiliarinės drėgmės (vandens) pasišalinimu. Čia masės nuostolis – ~15 %.

Egzoeфекtas pirmame etape pasireiškia 105–170 °C temperatūroje (max ~160 °C). Tuomet, tikėtina, vyksta hemiceliuliozės pirolizės ir skilimo reakcijos. Masės nuostolis šiame etape – ~10 %.

Antrasis egzoterminis efektas vykstant pirolizei pasireiškia 170–210 °C temperatūroje (max ~190 °C). Šiame etape vyrauja celiuliozės skilimas bei degimas. Masės nuostolis šiame etape sudaro ~5 %.

Trečiasis egzoterminis efektas, tuo pačiu ir pirolizės etapas vyksta pasiekus aukštesnę nei 210 °C temperatūrą ir baigiasi apie 460 °C. Jo maksimumas – ~300 °C. Procesas vyko žymiai greičiau nei antrame etape ir jame vyraavo lignino gazifikacijos ir oksidacijos reakcijos. Šio etapo masės nuostoliai – ~36 %.



**3.5 pav.** Pušies medienos impregnuotos „BAK-1“ termogravimetrinės analizės kreivės azoto terpėje

**Fig. 3.5.** Curves of thermogravimetric analysis in nitrogen medium for pine wood treated with “BAK-1”

Vėliau pasireiškia dar trys egzoeffektai temperatūrų intervale nuo 460 iki 920 °C atitinkamai su maksimumais ~690 °C, ~800 °C ir ~850 °C. Tai vėl galima aiškinti besitęsiančia kitos frakcijos lignino destrukcija, taip pat anglies ir jos monoksido ir net vandens garų sąveikų reakcijomis (Gurskienė, Šlančiauskas 2012). Šių trijų efektų masės nuostolis – ~14 %. Iš viso bendri masės nuostoliai sudarė ~92 %.

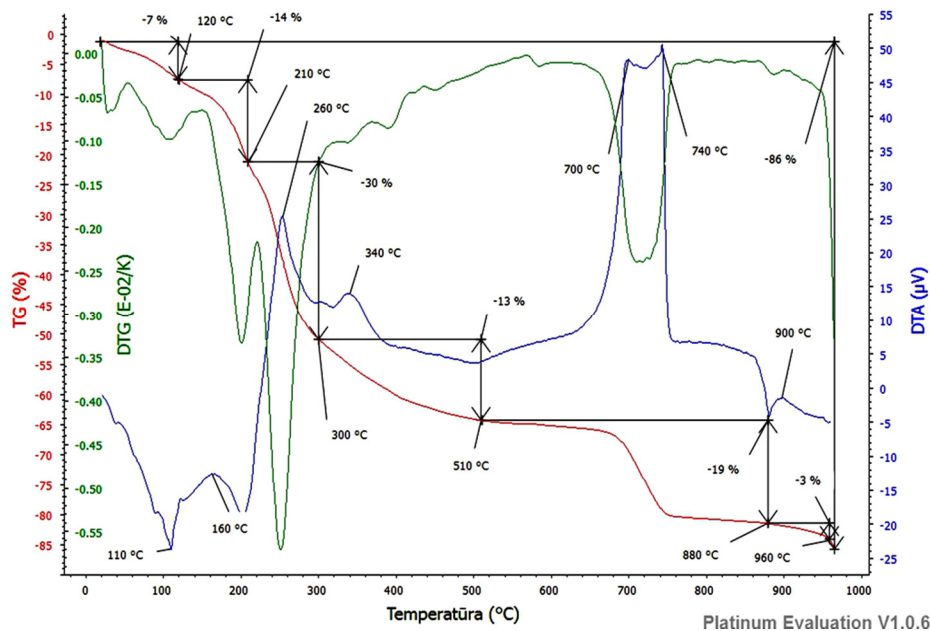
Pušies, impregnuotos „BAK-1“ antipirenu, gazifikacija ir degimas oro aplinkoje taip pat vyksta etapais (3.6 pav.). Endoeffektas DTA kreivėje (min

~110 °C) gali būti aiškinamas medienoje buvusios kapiliarinės drėgmės pašalinimu. Masės nuostolis siekia ~7 %.

Pirmas egzoterminis efektas, vykstant hemiceliuliozės pirolizei ir oksidacijai, pasireiškia 120–210 °C temperatūroje (max ~160 °C). Masės nuostolis šiame etape – ~14 % nuo bendros bandinio masės.

Antrasis egzoterminis efektas pasireiškia 210–300 °C temperatūroje (max ~260 °C). Šiame etape masė taip pat prarandama staiga, o nuostolis sudaro ~30 %. Tai reiškia, kad susidaro ir didžioji dalis lakių dujų ir vyrauja celiuliozės skilimas bei degimas.

Trečiasis egzoterminis efektas, vykstant lignino skilimo ir degimo reakcijoms, pasireiškia 300–510 °C temperatūroje (max ~340 °C). Masės nuostolis šiame etape – ~13 %.



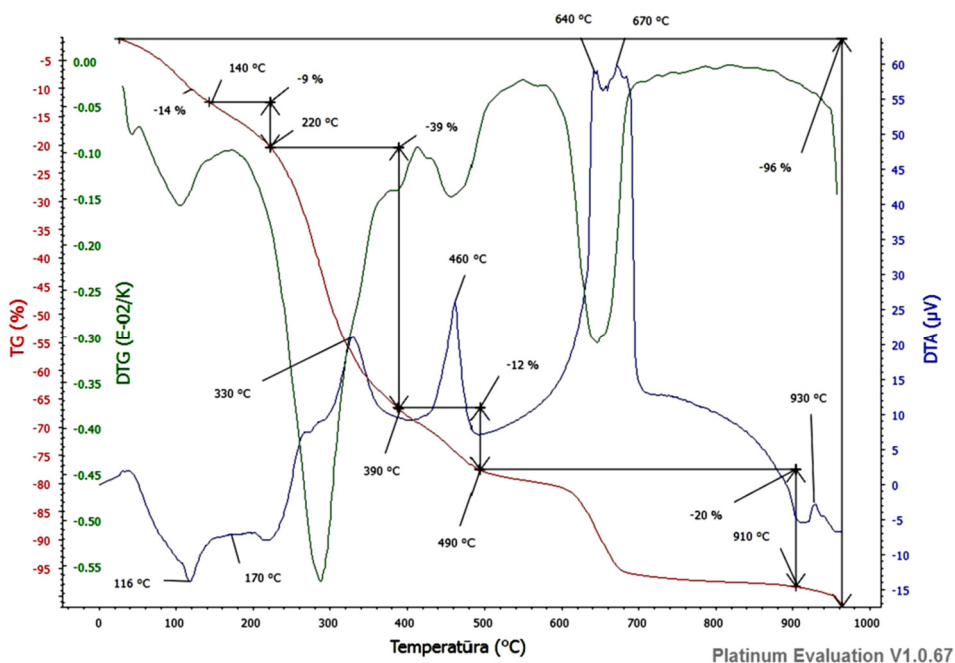
**3.6 pav.** Pušies medienos impregnuotos „BAK-1“ termogravimetrinės analizės kreivės oro terpėje

**Fig. 3.6.** Curves of thermogravimetric analysis in air medium for pine wood treated with “BAK-1”

Vėliau (nuo 510 iki 880 °C) pasireiškia dar du egzoeffektai su maksimumais ~700 °C ~740 °C, kuriuos galima traktuoti kaip dupletą, kadangi DTG kreivėje yra vientisas minimumas. Plūpsnio efektą būtų galima aiškinti pačios išputintos anglies plėvelės irimo ir anglies monoksido degimu, o efektų masės nuostolis yra ~19 %.

Vėliau pasireiškia dar vienas egzoeftas su maksimumu  $\sim 900^{\circ}\text{C}$ , kuris baigiasi pasiekus  $\sim 960^{\circ}\text{C}$  Tikėtina, jog šį egzoeftą būtų galima aiškinti anglies apsauginio sluoksnio (chard) dominuojančia oksidacija. Šio etapo masės nuostoliai sudaro  $\sim 3\%$ . Iš viso bendri masės nuostoliai sudarė  $\sim 86\%$ .

Ažuolo, impregnuoto „BAK-1“ antipirenininiu tirpalu, gazifikacija ir degimas oro aplinkoje (3.7 pav.) vyksta panašiai kaip ir impregnuotos „BAK-1“ pušies analogiškoje terpėje – fiksuojami šeši egzoeftai, o bendras masės nuostolis siekia  $\sim 96\%$ .



**3.7 pav.** Ažuolo medienos impregnuotos „BAK-1“ termogravimetrinės analizės kreivės oro terpėje

**Fig. 3.7.** Curves of thermogravimetric analysis in air medium for oak wood treated with “BAK-1”

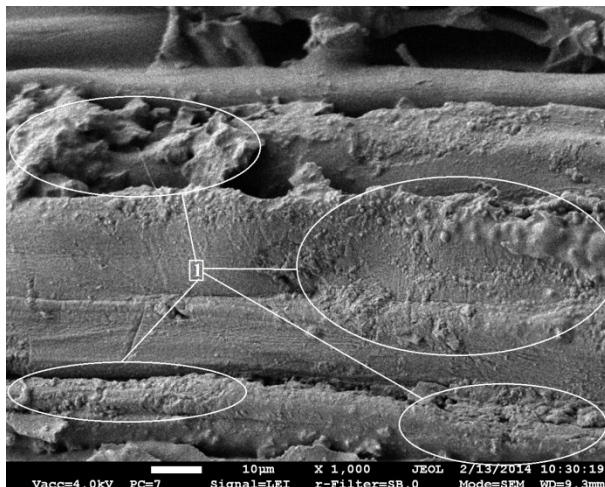
Oro aplinkoje neimpregnuotos pušies DTA kreivėje (3.2 pav.) fiksuojami 3 egzoeftai su maksimumais  $\sim 330^{\circ}\text{C}$ ,  $\sim 457^{\circ}\text{C}$  ir  $\sim 474^{\circ}\text{C}$  temperatūros, kai tuo tarpu „BAK-1“ impregnuotos pušies analogiškoje aplinkoje DTA kreivėje (3.6 pav.) fiksuojami 6 egzoeftai su maksimumais  $\sim 160^{\circ}\text{C}$ ,  $\sim 260^{\circ}\text{C}$ ,  $\sim 340^{\circ}\text{C}$ ,  $\sim 700^{\circ}\text{C}$ ,  $\sim 740^{\circ}\text{C}$  ir  $\sim 900^{\circ}\text{C}$ . Iš šių rezultatų matyti, kad impregnuotos pušies pirolizės ir destrukcijos procesai, palyginti su neimpregnuotos medienos, skiriasi iš esmės. Neimpregnuota pušis, pasiekus  $\sim 500^{\circ}\text{C}$  temperatūrą,

praktiškai visiškai sudega, o bendras masės nuostolis siekia ~94 %. Tuo tarpu impregnuotos pušies pirolizė ir oksidacija tęsiasi iki 1000 °C, o bendras masės nuostolis siekia ~86 %.

Azoto terpėje neimpregnuotos pušies DTA kreivėje (3.1 pav.) fiksuojami 5 egzoepektai, o impregnuotos „BAK-1“ (3.5 pav.) fiksuojami 6 egzoepektai, kas vėlgi skiriasi nuo procesų oro terpėje. Po trijų pirmų egzoepektų masės nuostolis impregnuotos pušies atveju sudaro ~51 %, o neimpregnuotos – ~62 %.

3.8–3.11 paveiksluose pateiktos neimpregnuotos ir impregnuotos „BAK-1“ pušies, o 3.12–3.15 paveiksluose neimpregnuoto ir impregnuoto „BAK-1“ ąžuolo anglies, gautos kaitinant iki 400 °C azoto arba oro terpėse, mikroskopinės lūžio paviršiaus nuotraukos.

Neimpregnuotos pušies anglies (3.8 pav.), degintos azoto aplinkoje, paviršiuje matomi iškilimai, nelygumai, kurie, tikėtina, susidarė pirolizės ir skilimo procesų metu eliminuojant molekulinį medienos deguonį.



**3.8 pav.** Neimpregnuotos pušies anglies, gautos azoto terpėje, vaizdas:

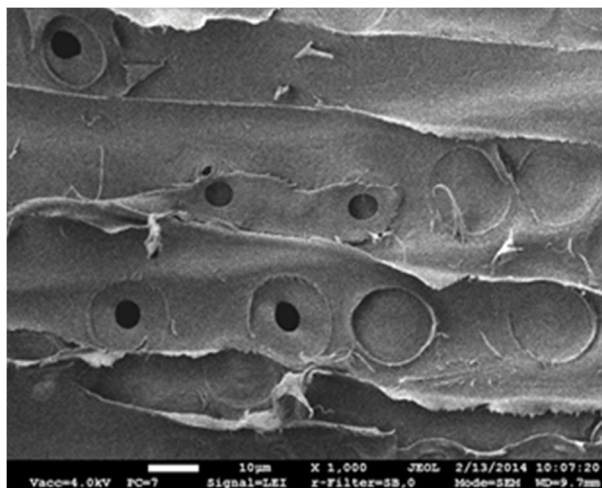
1 – charakteringi paviršiaus nelygumai dėl elementinio deguonies išskyrimo

**Fig. 3.8.** Char from natural pine wood produced in nitrogen medium:

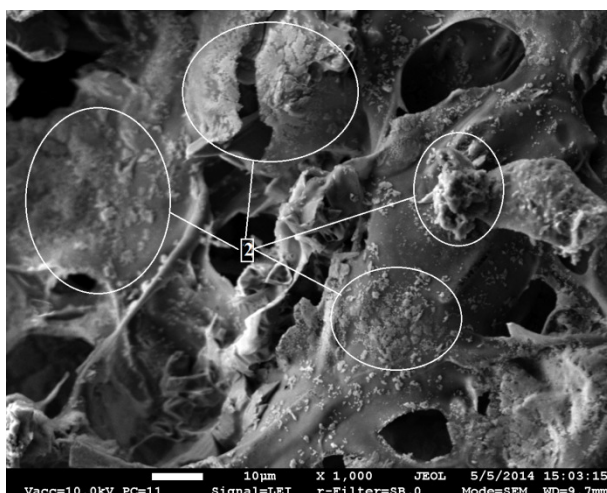
1 – specific surface unevenness relating to elemental oxygen extraction

Tuo tarpu neimpregnuotos pušies anglies (3.9 pav.), degintos oro aplinkoje, paviršius yra santykinai vientisas, švarus ir nesutrūkinėjęs.





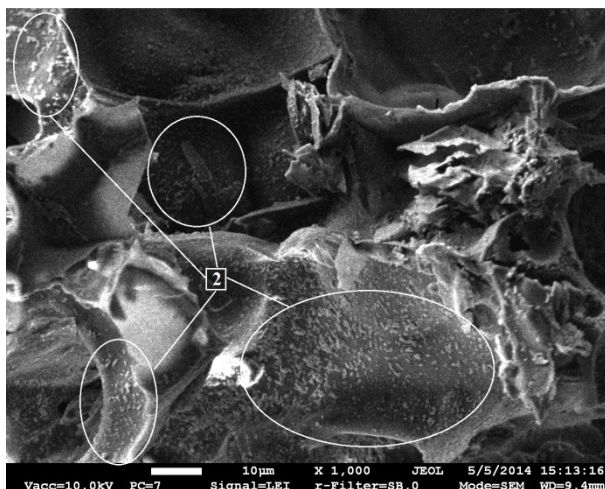
**3.9 pav.** Neimpregnuotos pušies anglies, gautos oro terpėje, vaizdas  
**Fig. 3.9.** Char from natural pine wood produced in air medium



**3.10 pav.** „BAK-1“ impregnuotos pušies anglies, gautos azoto terpėje, vaizdas:  
2 – charakteringos antipirenų druskų kristalų zonos

**Fig. 3.10.** View of char resulting from pine wood treated with “BAK-1” produced in nitrogen medium: 2 – specific zones of flame retardants salt crystals

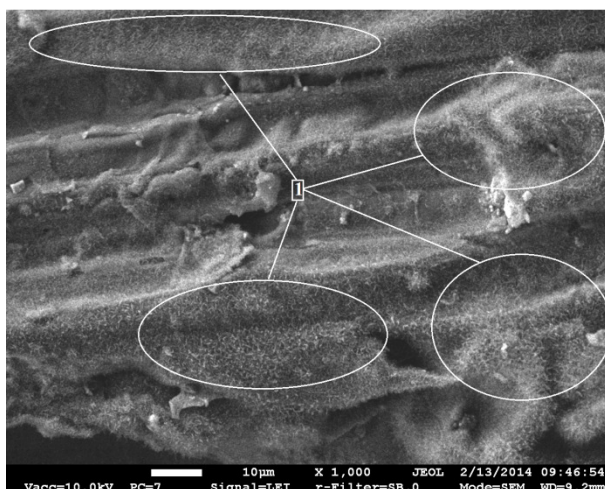
Impregnuotos „BAK-1“ pušies anglies, gautos azoto aplinkoje, (3.10 pav.) paviršius labai panašus į analogišką anglies be antipireno (3.8 pav.).



**3.11 pav.** „BAK-1“ impregnuotos pušies anglies, gautos oro terpėje, vaizdas:

2 – charakteringos antipirenų druskų kristalų zonos

**Fig. 3.11.** View of char resulting from pine wood treated with “BAK-1” produced in air medium: 2 – specific zones of flame retardants salt crystals



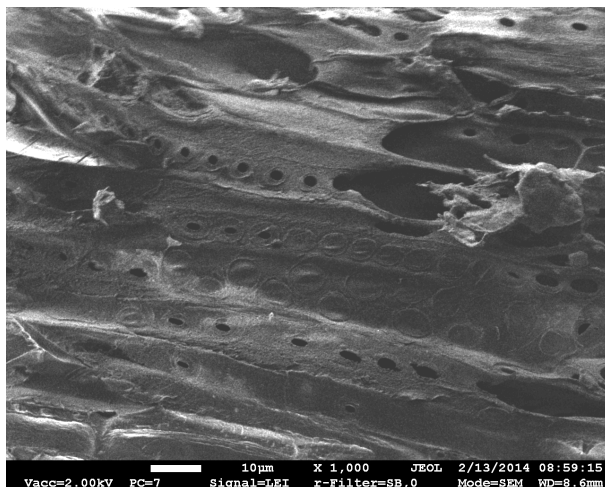
**3.12 pav.** Neimpregnuotos ąžuolo anglies, gautos azoto terpėje, vaizdas:

1 – charakteringi paviršiaus nelygumai dėl elementinio deguonies išskyrimo

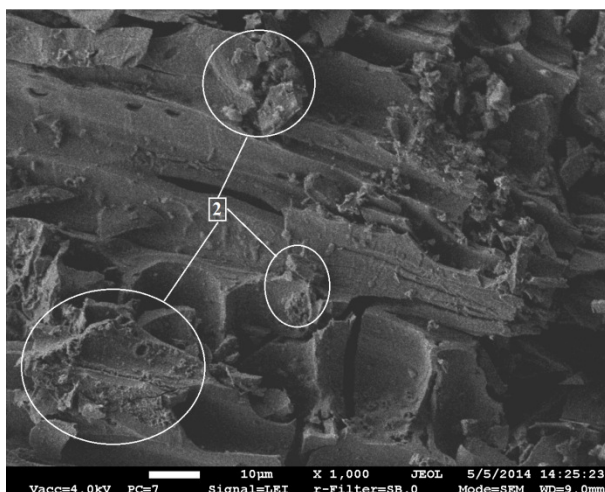
**Fig. 3.12.** Char from natural oak wood produced in nitrogen medium:

1 – specific surface unevenness of elemental oxygen extraction

Impregnuotos „BAK-1“ pušies anglies, gautos oro aplinkoje (3.11 pav.) ir azoto aplinkoje (3.10 pav.), paviršiaus vaizdai neturi esminių skirtumų, ant jų paviršiaus matomi antipirenų grūdeliai, ką patvirtino ir EDS analizė (3.1 lentelė).

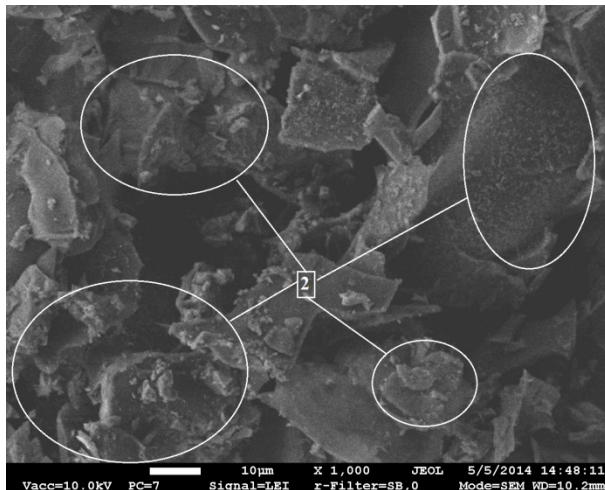


**3.13 pav.** Neimpregnuotos ąžuolo anglies, gautos oro terpėje, vaizdas  
**Fig. 3.13.** Char from natural oak wood produced in air medium



**3.14 pav.** „BAK-1“ impregnuotos ąžuolo anglies, gautos azoto terpėje, vaizdas:  
 2 – charakteringos antipirenų druskų kristalų zonos  
**Fig. 3.14.** View of char resulting from oak wood treated with “BAK-1” produced in nitrogen medium: 2 – specific zones of flame retardants salt crystals

Neimpregnuoto ąžuolo anglies (3.12 pav.), degintos azoto aplinkoje, kaip ir neimpregnuotos pušies atveju paviršiuje matomi iškilimai, nelygumai, kurie, tikėtina, susidarė pirolizės ir skilimo procesų metu eliminuojant molekulinį medienos deguonį.



**3.15 pav.** „BAK-1“ impregnuotos ąžuolo anglies, gautos oro terpėje, vaizdas:

2 – charakteringos antipirenų druskų kristalų zonos

**Fig. 3.15.** View of char resulting from oak wood treated with “BAK-1” produced in air medium: 2 – specific zones of flame retardants salt crystals

Tuo tarpu neimpregnuoto ąžuolo anglies, degintos oro aplinkoje (3.13 pav.), kaip ir neimpregnuotos pušies anglies (3.9 pav.), paviršius yra santykinai vientisas, švarus ir nesutrukinėjęs.

Impregnuotos „BAK-1“ ąžuolo anglies, gautos azoto aplinkoje (3.14 pav.), paviršius labai panašus į analogišką anglies be antipireno (3.12 pav.). Impregnuotos „BAK-1“ ąžuolo anglies, gautos oro (3.15 pav.) ir azoto aplinkoje (3.14 pav.), paviršiaus vaizdai kaip ir pušies vizualiai skiriasi nedaug, ant jų paviršiaus matomi antipirenų grūdėliai, ką patvirtino ir EDS analizė (3.1 lentelė).

3.1 lentelėje pateikta neimpregnuotos ir impregnuotos „BAK-1“ pušies anglinės liekanos, gautos kaitinant iki 400 °C azoto arba oro terpėse, charakteringa elementinė sudėtis. Kaip matyti iš lentelėje pateiktų duomenų, visais atvejais didžiausią dalį sudaro anglis, mažiau yra deguonies, dar mažiau – kitų elementų.

Santykinai daugiausiai anglies turi neimpregnuotos pušies anglinė liekana, gauta azoto terpėje – 77,9 %, o mažiau jos turi neimpregnuotos pušies anglinė liekana, bet gauta oro terpėje – 73,3 %. Dar mažiau anglies turi „BAK-1“ imp-

regnuotos pušies liekana azoto terpėje – 50,8 %, o mažiausiai – 50,2 % turi „BAK-1“ impregnuota pušies liekana, gauta oro terpėje. Daugiausiai deguonies turi impregnuotos „BAK-1“ pušies liekana, gauta oro aplinkoje – 36,4 %, o mažiausiai neimpregnuotos pušies liekana, gauta azoto aplinkoje – 20,4 %. Neimpregnuotos pušies liekana, gauta oro aplinkoje turi deguonies 22,9 %, o impregnuotos „BAK-1“ pušies liekana, gauta azoto aplinkoje – 33,6 %. Taip pat visų rūšių medienos anglinėse liekanose nepriklausomai nuo degimo sąlygų ir impregnavimo yra nedideli kiekiai natrio – 0,3–0,9 %, kalcio – 0,3–1,8 %, tuo tarpu liekanose, gautose iš neimpregnuotos medienos, kalio yra 0,5–1,1 %, o iš impregnuotos – 11,2–14,3 %, tai patvirtina, jog antipirenas sudarytas iš kalio junginio. Ažuolinėse anglies liekanose dar yra ir 1,2–1,8 % azoto.

**3.1 lentelė.** Neimpregnuotos ir impregnuotos medienos anglies dominuojanti elementinė sudėtis

**Table 3.1.** Prevailing chemical composition of char resulting from natural and treated wood

Mediena (terpė)	Elementai						Elementų C/O santykis
	C	O	Na	K	Ca	N	
Pušis (azotas)	77,9	20,4	0,4	0,5	0,8	-	3,8
Pušis (oras)	73,3	22,9	0,9	1,1	1,8	-	3,2
Ažuolas (azotas)	71,4	24,1	0,6	1,0	1,6	1,3	3,0
Ažuolas (oras)	69,1	26,8	0,4	0,6	1,3	1,8	2,6
Pušis „BAK-1“ (azotas)	50,8	33,6	0,3	14,3	1,0	-	1,5
Pušis „BAK-1“ (oras)	50,2	36,4	0,7	12,1	0,6	-	1,4
Ažuolas „BAK-1“ (azotas)	59,9	25,9	0,5	12,2	0,3	1,2	2,3
Ažuolas „BAK-1“ (oras)	58,5	27,6	0,7	11,2	0,4	1,6	2,1

Tačiau tiek neimpregnuotos, tiek impregnuotos pušies ir ąžuolo anglinėse liekanose, gautoje azoto aplinkoje, deguonies yra santykinai mažiau, nei liekanose, gautoje deginant oro aplinkoje. O pačios elementinės anglies visais atvejais – atvirkščiai.

Šie duomenys patvirtina ankstesnius mūsų gautus rezultatus, kad azoto aplinkoje procesai vyksta panaudojant vidinį, medienos sudėtyje esantį deguonį.

Palyginus neimpregnuotos ir vienodai impregnuotos pušies ir ąžuolo anglinės liekanos, nepriklausomai nuo degimo iki 400 °C terpės, elementinės anglies kiekius, impregnuotos pušies pirolizinis anglėjimas vyksta žymiai sparčiau už ąžuolo.

Be to, „BAK-1“ impregnuotos pušies ir ąžuolo anglinėse liekanose yra žymiai didesni kiekiai elementinio kalio (11,2–14,3 %) nei neimpregnuotos pušies ar ąžuolo anglinėse liekanose (0,5–1,1 %). Tai patvirtina, jog antipirenas sudarytas iš kalio junginio ir tai matyti iš mikroskopinių tyrimų rezultatų (3.10, 3.11, 3.14 ir 3.15 pav.).

### **3.2. Medienos anglies elektrinės talpos ir elektrinio laidumo tyrimai siekiant kokybiškai įvertinti antipirenų panaudojimą**

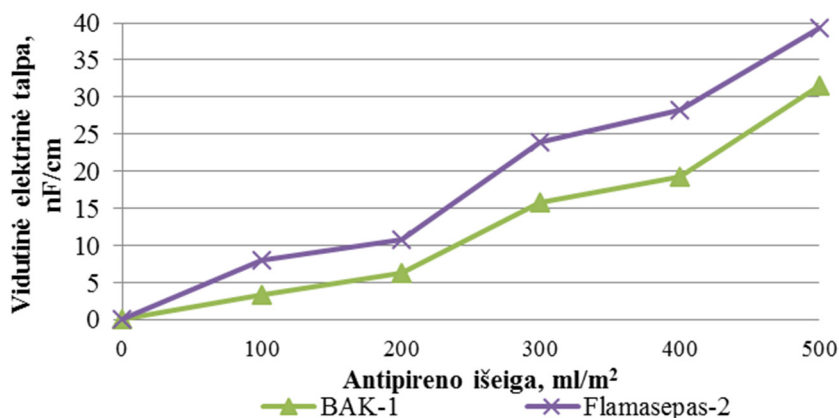
Medinių konstrukcijų padengimo antipireniniais tirpalais kokybei įvertinti yra pritaikytas kalorimetrinės bombos metodas, tačiau nėra sukurta būdų nustatyti, ar apanglėjusi medinė konstrukcija prieš gaisrą buvo impregnuota antipirenais ar ne. Po gaisro svarbu nustatyti, ar medinė konstrukcija buvo impregnuota antipirenais, nes tai turi įtakos gaisro kilimo vietos nustatymo tikslumui, kadangi skiriasi neimpregnuotos ir impregnuotos medienos anglėjimo greitis. Šiam tikslui mes pritaikėme elektrinės talpos ir elektrinio laidumo matavimo metodus.

3.16 paveiksle pateiktos terpės, sudarytos iš distiliuoto vandens ir neimpregnuotos bei skirtinga antipireninių tirpalų „BAK-1“ ir „Flamasepas-2“ išeiga impregnuotos pušies medienos drožlių, elektrinės talpos reikšmės. Kaip matyti iš 3.16 paveiksle pateiktų duomenų, didinant antipireno „BAK-1“ išeigą, elektrinė talpa palaipsniui didėja. Mažiausia elektrinė talpa yra neimpregnuotos pušies – 0,04 nF/cm, o didžiausia 500 ml/m<sup>2</sup> antipireno „BAK-1“ išeiga impregnuotos pušies – 31,6 nF/cm. Panaudojus 100 ml/m<sup>2</sup> antipireno išeigą, elektrinė talpa buvo 3,3 nF/cm, 200 ml/m<sup>2</sup> – 6,3 nF/cm, 300 ml/m<sup>2</sup> – 15,8 nF/cm, o 400 ml/m<sup>2</sup> – 19,2 nF/cm. Net panaudojus tik 100 ml/m<sup>2</sup> antipireno „BAK-1“ išeigą, terpės elektrinė talpa yra 82,5 karto didesnė nei terpės su neimpregnuota pušimi, o panaudojus gamintojo rekomenduojamą antipireno išeigą (500 ml/m<sup>2</sup>) – net 790 kartų.

Kaip matyti iš 3.16 paveiksle pateiktų duomenų, didinant antipireno „Flamasepas-2“, kaip ir antipireno „BAK-1“, išeigą, elektrinė talpa palaipsniui didėja. Mažiausia elektrinė talpa yra neimpregnuotos pušies – 0,04 nF/cm, o didžiausia 500 ml/m<sup>2</sup> antipireno „Flamasepas-2“ išeiga impregnuotos pušies – 39,4 nF/cm. Gauta panaši tendencija kaip antipireninio tirpalo „BAK-1“ atveju.



Panaudojus  $100 \text{ ml/m}^2$  antipireno išeigą elektrinė talpa buvo  $8,1 \text{ nF}$ ,  $200 \text{ ml/m}^2$  –  $10,8 \text{ nF/cm}$ ,  $300 \text{ ml/m}^2$  –  $23,9 \text{ nF/cm}$ , o  $400 \text{ ml/m}^2$  –  $28,2 \text{ nF/cm}$ . Net panaudojus tik  $100 \text{ ml/m}^2$  antipireno „BAK-1“ išeigą, terpės elektrinė talpa yra 202,5 karto didesnė nei terpės su neimpregnuota pušimi, o panaudojus gamintojo rekomenduojamą antipireno išeigą ( $500 \text{ ml/m}^2$ ) – net 985 kartus.



**3.16 pav.** Terpės iš neimpregnuotos ir impregnuotos pušies drožlių bei distiliuoto vandens vidutinės elektrinės talpos

**Fig. 3.16.** Average electrical capacitance values for media composed of chips from natural and treated pine, and distilled water

Buvo atlikta skirtinga antipireninių tirpalų „BAK-1“ ir „Flamasepas-2“ išeiga impregnuotos pušies medienos elektrinės talpos regresinė analizė. Lygtims išvesti pasirinkti parametrai – antipireno išeiga ir elektrinė talpa. Naudojant tiesinį modelį, gautos 3.1, 3.2 lygtys, skirtos prognozuoti pušies medienos elektrinę talpą skirtinga antipireno „BAK-1“ arba „Flamasepas-2“ išeiga.

„Flamasepas-2“ impregnuotos pušies elektrinė talpa,  $\text{nF/cm}$ :

$$C = -0,8933 + 0,0772K \quad (3.1)$$

„BAK-1“ impregnuotos pušies elektrinė talpa,  $\text{nF/cm}$ :

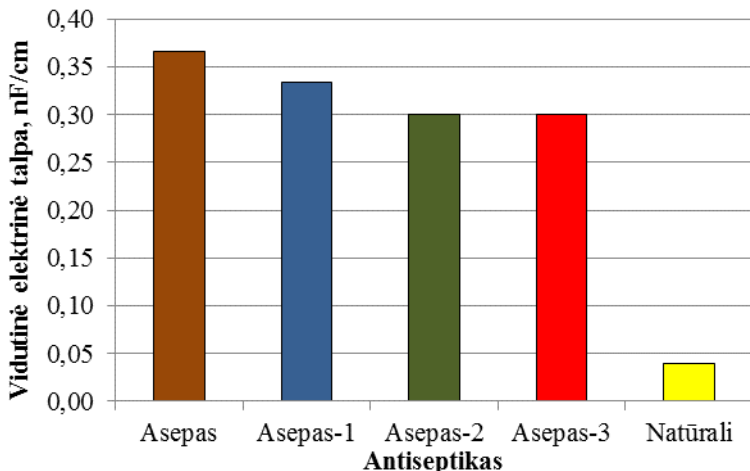
$$C = -2,6505 + 0,0614K \quad (3.2)$$

čia  $C$  – elektrinė talpa,  $\text{nF/cm}$ ;  $K$  – antipireno išeiga,  $\text{ml/m}^2$ .

3.1 lygties gauta koreliacijos koeficiento reikšmė  $R = 0,9881$ , o 3.2 –  $R = 0,9722$ .

3.17 paveiksle pateiktos terpės, sudarytos iš distiliuoto vandens ir skirtingais antiseptikais impregnuotos pušies medienos drožlių, elektrinės talpos reikšmės. Skirtingai nei terpių su antipireniniais tirpalais „BAK-1“ ir

„Flamasepas-2“, elektrinė talpa yra žymiai mažesnė ir tik 7,5 – 9,3 karto didesnė nei terpės su neimpregnuota pušimi. Didžiausia yra terpės su antiseptiku „Asepas“ – 0,37 nF/cm, su „Asepas-1“ – 0,33 nF/cm, o mažiausia – su „Asepas-2“ ir „Asepas-3“ po 0,30 nF/cm.



**3.17 pav.** Terpės iš neimpregnuotos ir impregnuotos skirtingais antiseptikais pušies medienos drožlių bei distiliuoto vandens vidutinės elektrinės talpos

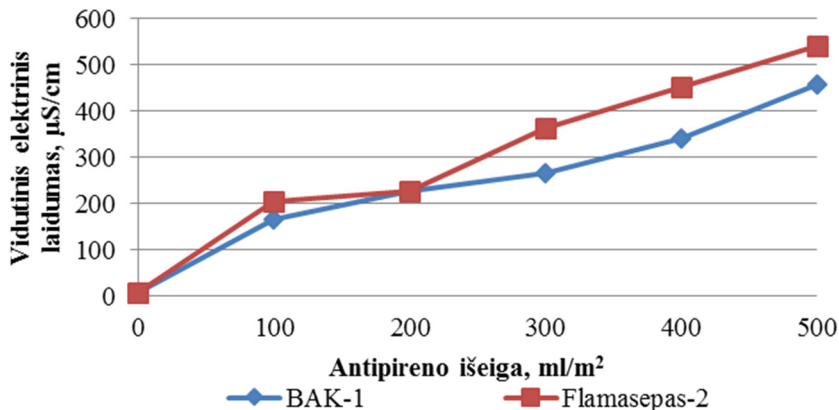
**Fig. 3.17.** Average electrical capacitance values for media composed of chips from natural and treated pine, and distilled water

3.18 paveiksle pateiktos terpės, sudarytos iš distiliuoto vandens ir neimpregnuotos bei skirtinga antipireninio tirpalo „BAK-1“ išeiga impregnuotos pušies medienos drožlių, elektrinio laidumo reikšmės. Kaip matyti iš 3.18 paveiksle pateiktų duomenų, didinant antipireno išeigą, elektrinis laidumas palaipsniui didėja kaip ir elektrinės talpos atveju. Mažiausias elektrinis laidumas yra neimpregnuotos pušies – 7,9  $\mu\text{S/cm}$ , o didžiausias 500 ml/m<sup>2</sup> antipireno „BAK-1“ išeiga impregnuotos pušies – 458,2  $\mu\text{S/cm}$ . Panaudojus 100 ml/m<sup>2</sup> antipireno išeigą elektrinis laidumas buvo 165,6  $\mu\text{S/cm}$ , 200 ml/m<sup>2</sup> – 226,3  $\mu\text{S/cm}$ , 300 ml/m<sup>2</sup> – 266,8  $\mu\text{S/cm}$ , o 400 ml/m<sup>2</sup> – 340,8 nF/cm. Terpės su impregnuota pušimi elektrinis laidumas yra 21,0 – 50,0 kartų didesnis nei terpės su neimpregnuota pušimi.

Kaip matyti iš 3.18 paveiksle pateiktų duomenų, didinant antipireno „Flamasepas-2“ išeigą, kaip ir antipireno „BAK-1“ atveju, elektrinis laidumas palaipsniui didėja. Mažiausias elektrinis laidumas yra neimpregnuotos pušies – 7,9  $\mu\text{S/cm}$ , o didžiausias 500 ml/m<sup>2</sup> antipireno „Flamasepas-2“ išeiga impregnuotos pušies – 540,0  $\mu\text{S/cm}$ . Gauta panaši tendencija kaip antipireninio tirpalo „BAK-1“ atveju. Panaudojus 100 ml/m<sup>2</sup> antipireno išeigą elektrinis laidumas



buvo 205,6  $\mu\text{S/cm}$ , 200  $\text{ml/m}^2$  – 228,4  $\mu\text{S/cm}$ , 300  $\text{ml/m}^2$  – 362,8  $\mu\text{S/cm}$ , o 400  $\text{ml/m}^2$  – 453,1  $\mu\text{S/cm}$ . Terpės su impregnuota pušimi elektrinis laidumas yra 26,0 – 68,4 karto didesnis nei terpės su neimpregnuota pušimi.



**3.18 pav.** Terpės iš neimpregnuotos ir impregnuotos pušies drožlių bei distiliuoto vandens vidutinis elektrinis laidumas

**Fig. 3.18.** Average electrical conductivity values for media composed of chips from natural and treated pine, and distilled water

Buvo atlikta skirtinga antipireninių tirpalų „BAK-1“ ir „Flamasepas-2“ išeiga impregnuotos pušies medienos elektrinio laidumo regresinė analizė. Lygtims išvesti pasirinkti parametrai – antipireno išeiga ir elektrinis laidumas. Naudojant tiesinį modelį, gautos 3.3, 3.4 lygtys, skirtos prognozuoti elektrinį laidumą pušies medienos, skirtinga antipireno „BAK-1“ arba „Flamasepas-2“ išeiga.

„Flamasepas-2“ impregnuotos pušies elektrinis laidumas,  $\mu\text{S/cm}$ :

$$J = 46,9619 + 1,0107K \quad (3.3)$$

„BAK-1“ impregnuotos pušies elektrinis laidumas,  $\mu\text{S/cm}$ :

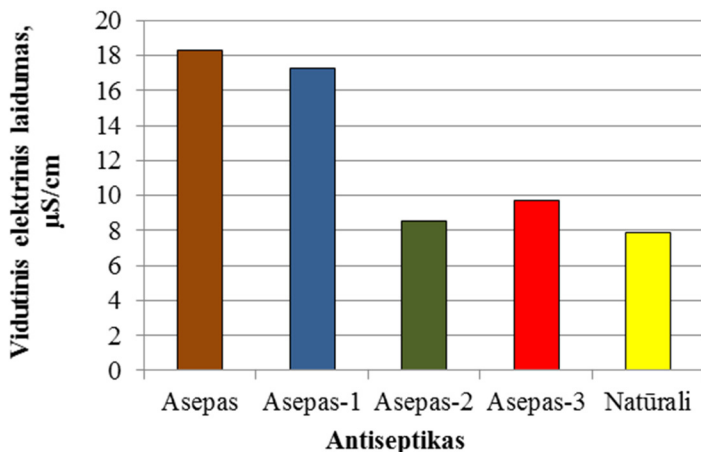
$$J = 43,0095 + 0,805K \quad (3.4)$$

čia J – elektrinis laidumas,  $\mu\text{S/cm}$ ; K – antipireno išeiga,  $\text{ml/m}^2$ .

3.3 lygties gauta koreliacijos koeficiento reikšmė  $R = 0,9847$ , o 3.4 –  $R = 0,9805$ .

3.19 paveiksle pateiktos terpės, sudarytos iš distiliuoto vandens ir skirtingais antiseptikais impregnuotos pušies medienos drožlių, elektrinio laidumo reikšmės. Skirtingai nei terpių su antipireniniais tirpalais „BAK-1“ ir „Flamasepas-2“ elektrinis laidumas yra žymiai mažesnis ir tik 1,1 – 2,3 karto didesnis

nei terpės su neimpregnuota pušimi. Didžiausias yra terpės su antiseptiku „Asepas“ –  $18,3 \mu\text{S/cm}$ , su „Asepas-1“ –  $17,3 \mu\text{S/cm}$ , su „Asepas-3“ –  $16,7 \mu\text{S/cm}$ , o mažiausia su „Asepas-2“ –  $1605 \mu\text{S/cm}$ .



**3.19 pav.** Terpės iš neimpregnuotos ir impregnuotos skirtingais antiseptikais pušies drožlių bei distiliuoto vandens vidutinis elektrinis laidumas

**Fig. 3.19.** Average electrical conductivity values for media composed of chips from natural and treated pine, and distilled water

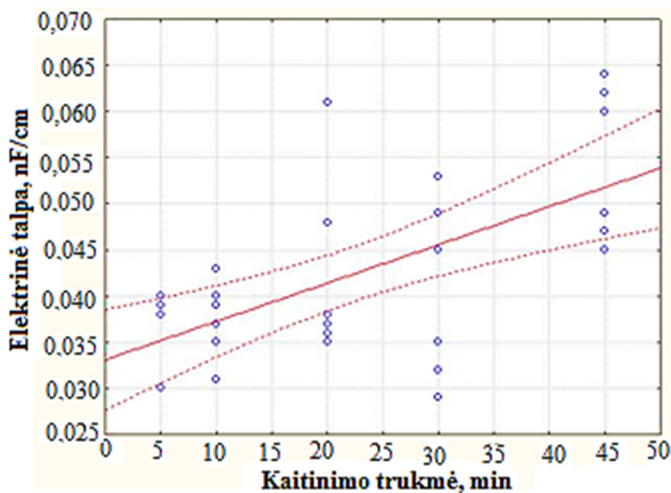
3.20 paveiksle pateiktos 1 ir 2 terpių (aprašytų 2.3 poskyryje) elektrinės talpos matavimų reikšmės. Šių terpių elektrinė talpa kinta nežymiai: nuo  $2,9 \cdot 10^{-11} \text{ F/cm}$  iki  $6,4 \cdot 10^{-11} \text{ F/cm}$ . Duomenų išsibarstymas didelis, o aiškos kitimo tendencijos nenustatyta.

3.21 paveiksle pateiktos 3–5 terpių, sudarytų iš skirtingą laiką kaitintos, impregnuotos skirtinga antipireninio tirpalo „BAK-1“ išeiga pušies ir skirtingais būdais užgesintos, disperguotos anglies distiliuotame vandenyje, vidutinės elektrinės talpos matavimų vertės.

Kaip matyti iš 3.21 paveikslo, po 5 minučių kaitinimo stebima didžiausia elektrinė talpa buvo fiksuota 3 terpės –  $7,1 \cdot 10^{-8} \text{ F/cm}$ , o tapataus mišinio, užgesinto vandeniui (5 terpė) –  $2,8 \cdot 10^{-8} \text{ F/cm}$ , tačiau mišinio iš pušies, impregnuotos  $250 \text{ ml/m}^2$  išeiga ir užgesinto nedegiu audeklu (4 terpė), vidutinė elektrinė talpa sudaro  $1,8 \cdot 10^{-8} \text{ F/cm}$ .

Po 10 minučių kaitinimo didžiausia elektrinė talpa kaip ir po 5 minučių kaitinimo buvo fiksuota 3 terpės ir lygi  $3,9 \cdot 10^{-8} \text{ F/cm}$ , o tapataus mišinio, užgesinto vandeniui (5 terpė) –  $8,0 \cdot 10^{-9} \text{ F/cm}$ , o 4 terpės lygi  $1,1 \cdot 10^{-8} \text{ F/cm}$ .

Po 20 minučių kaitinimo didžiausia vidutinė elektrinė talpa taip pat buvo 3 terpės ir lygi  $1,3 \cdot 10^{-8}$  F/cm. Tačiau tapataus mišinio iš pušies, impregnuotos 250 ml/m<sup>2</sup> išeiga gesinant nedegiu audeklu (4 terpė) lygi  $5,0 \cdot 10^{-9}$  F/cm, o mišinio iš pušies, impregnuotos 500 ml/m<sup>2</sup> išeiga gesinant vandeniu (5 terpė), lygi  $3,0 \cdot 10^{-9}$  F/cm.



**3.20 pav.** Terpės, sudarytos iš distiliuoto vandens ir sutrintos anglies, gautos iš neimpregnuotos eglės ir pušies medienos, vidutinės elektrinės talpos priklausomybė nuo kaitinimo trukmės

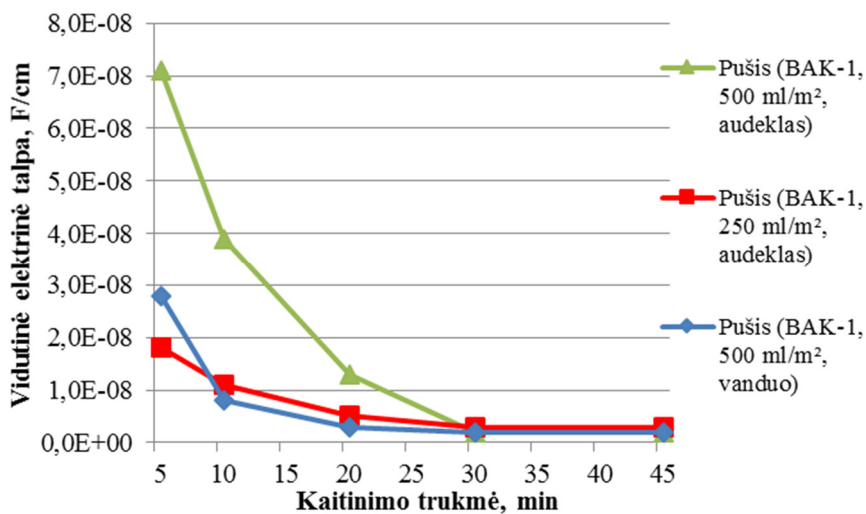
**Fig. 3.20.** Dependency of actual electrical capacitance against heating time for media composed from distilled water and dispersed char of natural fir and pine

Kaitinant impregnuotą „BAK-1“ pušies medieną 30 ir 45 minutes nepriklausomai nuo antipireno išeigos ir gesinimo būdo (3–5 terpės), elektrinės talpos reikšmės skiriasi nežymiai ir kinta nuo  $2,0 \cdot 10^{-9}$  F/cm iki  $3,0 \cdot 10^{-9}$  F/cm.

Tačiau kaitintos neimpregnuotos pušies disperguotos anglies distiliuotame vandenyje (1–2 terpės), palyginti su antipireniniu tirpalu „BAK-1“ impregnuotos (3–5 terpės), elektrinė talpa yra 100–1000 kartų mažesnė nepriklausomai nuo impregnano išeigos ar gesinimo būdo.

3.22 paveiksle pateiktos 6–8 terpių, sudarytų iš skirtingą laiką kaitintos, impregnuotos skirtinga antipireninio tirpalo „Flamasepas-2“ išeiga pušies ir skirtingais būdais užgesintos, disperguotos anglies distiliuotame vandenyje, vidutinės elektrinės talpos matavimų vertės.

Kaip matyti iš 3.22 paveikslo, po 5 minučių kaitinimo stebima didžiausia elektrinė talpa buvo fiksuota 6 terpės –  $4,5 \cdot 10^{-8}$  F/cm, o analogiško mišinio, užgesinto vandeniu (8 terpė) –  $1,8 \cdot 10^{-8}$  F/cm, tačiau 7 terpės vidutinė elektrinė talpa sudaro  $1,3 \cdot 10^{-8}$  F/cm.



**3.21 pav.** Terpės, sudarytos iš distiliuoto vandens ir sutrintos anglies, gautos iš skirtinga išeiga „BAK-1“ tirpalu impregnuotos pušies medienos, vidutinės elektrinės talpos priklausomybė nuo kaitinimo trukmės

**Fig. 3.21.** Dependency of actual electrical capacitance on heating time for media composed from distilled water and dispersed char derived from “BAK-1” treated pine

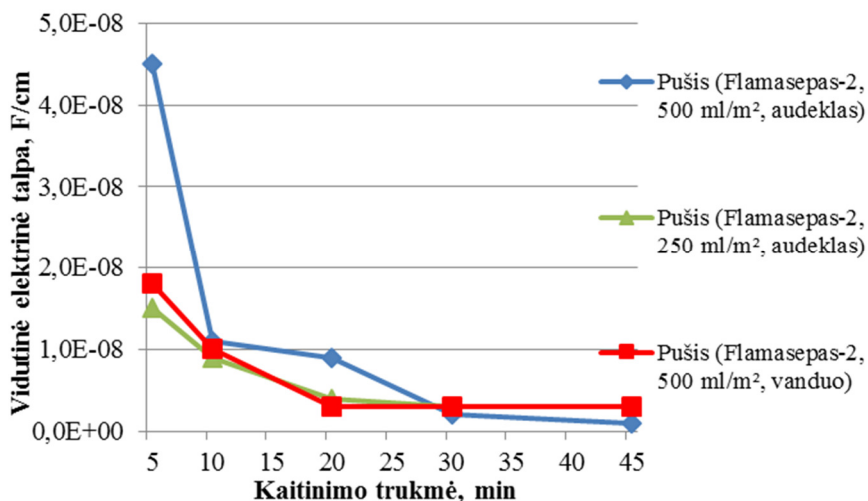
Po 10 minučių kaitinimo didžiausia elektrinė talpa, kaip ir po 5 minučių kaitinimo, buvo fiksuota 6 terpės ir lygi  $1,1 \cdot 10^{-8}$  F/cm, o tapataus mišinio, užgesinto vandeniu (8 terpė) –  $1,0 \cdot 10^{-8}$  F/cm, ir 7 terpės lygi  $9,0 \cdot 10^{-9}$  F/cm.

Po 20 minučių kaitinimo didžiausia vidutinė elektrinė talpa taip pat buvo 6 terpės ir lygi  $9,0 \cdot 10^{-9}$  F/cm. Tačiau tapataus mišinio iš pušies, impregnuotos  $250 \text{ ml/m}^2$  išeiga gesinant nedegiu audeklu (7 terpė) lygi  $4,0 \cdot 10^{-9}$  F/cm, o 8 terpės lygi  $3,0 \cdot 10^{-9}$  F/cm.

Kaitinant impregnuotą „Flamasepas-2“ pušies medieną 30 ir 45 minutes nepriklausomai nuo antipireno išeigos ir gesinimo būdo (6–8 terpės), elektrinės talpos reikšmės skiriasi nežymiai ir kinta nuo  $1,0 \cdot 10^{-9}$  F/cm iki  $3,0 \cdot 10^{-9}$  F/cm.

Tačiau kaitintos neimpregnuotos pušies disperguotos anglies distiliuotame vandenyje (1–2 terpės), palyginti su antipireniniu tirpalu „Flamasepas-2“ imp-

regnuotos (6–8 terpės), elektrinė talpa yra 100–1000 kartų mažesnė nepriklausomai nuo impregnavimo išeišos ar gesinimo būdo.



**3.22 pav.** Terpės, sudarytos iš distiliuoto vandens ir sutrintos anglies, gautos iš skirtinga išeišos „Flamasepas-2“ tirpalu impregnuotos pušies medienos, vidutinės elektrinės talpos priklausomybė nuo kaitinimo trukmės

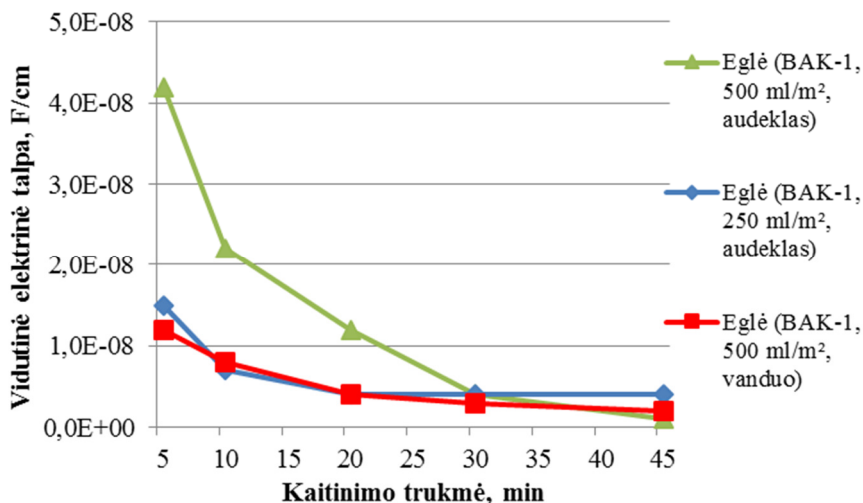
**Fig. 3.22.** Dependency of actual electrical capacitance on heating time for media composed from distilled water and dispersed char derived from Flamasepas-2 treated pine

Panašios tendencijos nustatytos ir tuo atveju, kai tyrimams naudota eglės mediena.

Kaip matyti iš 3.23 paveiksle pateiktų tyrimo rezultatų, po 5 minučių kaitinimo stebima didžiausia elektrinė talpa fiksuota su disperguota anglimi vandeniniame mišinyje iš eglės, impregnuotos 500 ml/m<sup>2</sup> išeišos užgesintos nedeigiu audeklu (9 terpė) –  $4,2 \cdot 10^{-8}$  F/cm, o tapataus mišinio užgesinto vandeniu (11 terpė) –  $1,2 \cdot 10^{-8}$  F/cm, tačiau 10 terpės vidutinė elektrinė talpa sudaro  $1,5 \cdot 10^{-8}$  F/cm.

Kaip matyti iš 3.24 paveiksle pateiktų tyrimo rezultatų, po 5 minučių kaitinimo stebima vidutinė didžiausia elektrinė talpa fiksuota 12 terpės –  $4,2 \cdot 10^{-8}$  F/cm, kas sutampa su atveju, kai impregnavome tapačios koncentracijos „BAK-1“ tirpalu (9 terpė). Visgi, eglės, impregnuotos „Flamasepas-2“ 500 ml/m<sup>2</sup> koncentracijos tirpalu, bet užgesintos vandeniu (14 terpė), mišinio vidutinė elektrinė talpa sudaro  $2,2 \cdot 10^{-8}$  F/cm, o eglės, impregnuotos 250 ml/m<sup>2</sup>

koncentracijos tirpalu ir užgesintos nedegiu audeklu (13 terpė), mišinio vidutinė elektrinė talpa sudaro  $1,3 \cdot 10^{-8}$  F/cm.



**3.23 pav.** Terpės, sudarytos iš distiliuoto vandens ir sutrintos anglies, gautos iš skirtinga išeiga „BAK-1“ tirpalu impregnuotos eglės medienos, vidutinės elektrinės talpos priklausomybė nuo kaitinimo trukmės

**Fig. 3.23.** Dependency of actual electrical capacitance on heating time for media composed from distilled water and dispersed char derived from “BAK-1” treated fir

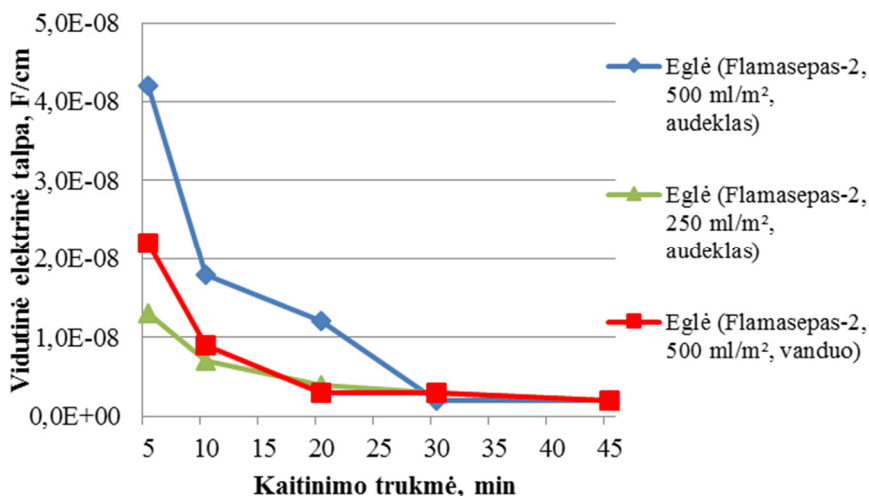
Po 10 minučių kaitinimo vidutinė didžiausia elektrinė talpa kaip ir po 5 minučių kaitinimo buvo fiksuota 12 terpės ir lygi  $1,8 \cdot 10^{-8}$  F/cm, o tapataus mišinio, užgesinto vandeniui (14 terpė) –  $9,0 \cdot 10^{-9}$  F/cm, ir 13 terpės lygi  $7,0 \cdot 10^{-9}$  F/cm.

Po 20 minučių kaitinimo didžiausia vidutinė elektrinė talpa taip pat buvo 12 terpės ir lygi  $1,2 \cdot 10^{-8}$  F/cm. Tačiau tapataus mišinio iš eglės, impregnuotos  $250 \text{ ml/m}^2$  išeiga gesinant nedegiu audeklu (13 terpė), lygi  $4,0 \cdot 10^{-9}$  F/cm, o 14 terpės lygi  $3,0 \cdot 10^{-9}$  F/cm. Tokie rezultatai sutampa ar yra labai artimi rezultatams, kai eglės medieną impregnavome „BAK-1“ tirpalu.

Kaitinant impregnuotą „Flamasepas-2“ eglės medieną 30 ir 45 minutes, elektrinės talpos vertės skiriasi nežymiai, nepriklausomai nuo antipireno išeigos ir gesinimo būdo, ir yra nuo  $2,0 \cdot 10^{-9}$  F/cm iki  $3,0 \cdot 10^{-9}$  F/cm.

Tačiau kaitintos neimpregnuotos eglės disperguotos anglies distiliuotame vandenyje (1–2 terpės), palyginti su antipireniniu tirpalu „Flamasepas-2“ imp-

regnuotos (12–14 terpės), elektrinė talpa yra nuo 100 iki 1000 kartų mažesnė nepriklausomai nuo antipireno išeigos ar gesinimo būdo.



**3.24 pav.** Terpės, sudarytos iš distiliuoto vandens ir sutrintos anglies, gautos iš skirtinga išeiga „Flamasepas-2“ tirpalu impregnuotos eglės medienos, vidutinės elektrinės talpos priklausomybė nuo kaitinimo trukmės

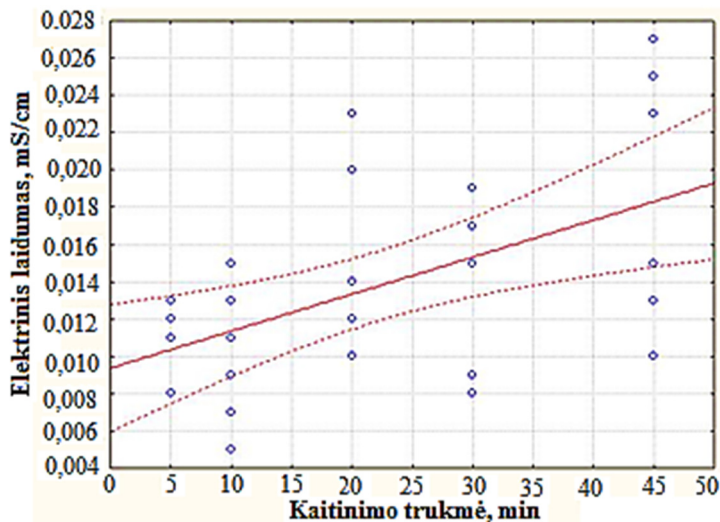
**Fig. 3.24.** Dependency of actual electrical capacitance on heating time for media composed from distilled water and dispersed char derived from “Flamasepas-2” treated fir

3.25 paveiksle pateiktos 1 ir 2 terpių (aprašytų 2.3 poskyryje) elektrinio laidumo matavimų vertės. Šių terpių elektrinis laidumas kinta nežymiai – nuo  $5,0 \cdot 10^{-6}$  S/cm iki  $2,7 \cdot 10^{-5}$  S/cm. Duomenų išsibarstymas didelis, o aiškos kiti-mo tendencijos nenustatyta.

3.26 paveiksle pateiktos 3–5 terpių, sudarytų iš skirtingą laiką kaitintos, impregnuotos skirtinga antipireninio tirpalo „BAK-1“ išeiga pušies ir skirtin-gais būdais užgesintos, disperguotos anglies distiliuotame vandenyje, vidutinio elektrinio laidumo matavimų vertės.

Kaip matyti iš 3.26 paveikslo, po 5 minučių kaitinimo stebima didžiausias elektrinis laidumas buvo fiksuotas 3 terpės –  $1,5 \cdot 10^{-3}$  S/cm, o tapataus mišinio užgesinto vandeniui (5 terpė) –  $7,5 \cdot 10^{-4}$  S/cm, tačiau mišinio iš pušies, impregnuotos 250 ml/m<sup>2</sup> išeiga ir užgesinto nedegiu audeklu (4 terpė), vidutinis elekt-rinis laidumas sudaro  $8,0 \cdot 10^{-4}$  S/cm.

Po 10 minučių kaitinimo didžiausias elektrinis laidumas, kaip ir po 5 minučių kaitinimo, buvo fiksuotas 3 terpės ir lygus  $1,0 \cdot 10^{-3}$  S/cm, o 4 ir 5 terpių elektrinis laidumas buvo vienodas ir lygus  $7,0 \cdot 10^{-4}$  S/cm.



**3.25 pav.** Terpės, sudarytos iš distiliuoto vandens ir sutrintos anglies, gautos iš neimpregnuotos eglės ir pušies medienos, vidutinio elektrinio laidumo priklausomybė nuo kaitinimo trukmės

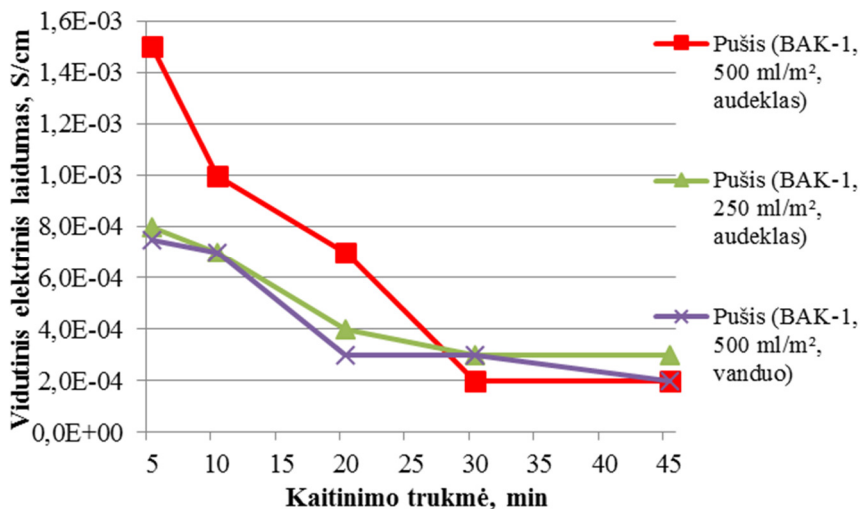
**Fig. 3.25.** Dependency of actual electrical conductivity against heating time for media 1 and 2  
1 Dependency of actual electrical conductivity against heating time for media composed from distilled water and dispersed char of natural fir and pine

Po 20 minučių kaitinimo didžiausias elektrinis laidumas taip pat buvo 3 terpės ir lygus  $7,0 \cdot 10^{-4}$  S/cm. Tačiau tapataus mišinio iš pušies, impregnuotos  $250 \text{ ml/m}^2$  išeiga gėsinant nedegiu audeklu (4 terpė) lygi  $4,0 \cdot 10^{-4}$  S/cm, o mišinio iš pušies, impregnuotos  $500 \text{ ml/m}^2$  išeiga gėsinant vandeniu (5 terpė) lygi  $3,0 \cdot 10^{-4}$  S/cm.

Kaitinant impregnuotą „BAK-1“ pušies medieną 30 ir 45 minutes, nepriklausomai nuo antipireno išeigos ir gėsinimo būdo (3–5 terpės), elektrinio laidumo reikšmės skiriasi nežymiai ir kinta nuo  $2,0 \cdot 10^{-4}$  S/cm iki  $3,0 \cdot 10^{-4}$  S/cm.

Tačiau kaitintos neimpregnuotos pušies disperguotos anglies distiliuotame vandenyje (1–2 terpės), palyginti su antipireninio tirpalu „BAK-1“ impregnuotos (3–5 terpės), elektrinis laidumas yra 10–100 kartų mažesnis nepriklausomai nuo impregnavimo išeigos ar gėsinimo būdo.





**3.26 pav.** Terpės, sudarytos iš distiliuoto vandens ir sutrintos anglies, gautos iš skirtinga išeiga „BAK-1“ tirpalu impregnuotos pušies medienos, vidutinio elektrinio laidumo priklausomybė nuo kaitinimo trukmės

**Fig. 3.26.** Dependency of actual electrical conductivity on heating time for media composed from distilled water and dispersed char derived from “BAK-1” treated pine

3.27 paveiksle pateiktos 6–8 terpių, sudarytų iš skirtingą laiką kaitintos, impregnuotos skirtinga antipireninio tirpalo „Flamasepas-2“ išeiga pušies ir skirtingais būdais užgesintos, disperguotos anglies distiliuotame vandenyje, vidutinio elektrinio laidumo matavimų vertės.

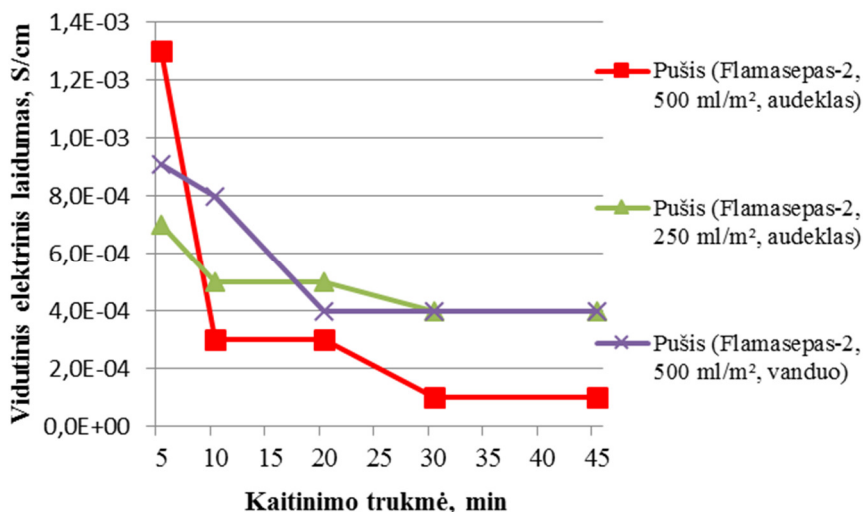
Kaip matyti iš 3.27 paveikslo, po 5 minučių kaitinimo stebima didžiausia elektrinio laidumo vertė buvo fiksuota 6 terpės –  $1,3 \cdot 10^{-3}$  S/cm, o tapataus mišinio, užgesinto vandeniui (8 terpė) –  $9,1 \cdot 10^{-4}$  S/cm, tačiau 7 terpės vidutinis elektrinis laidumas sudaro  $7,0 \cdot 10^{-4}$  S/cm.

Po 10 minučių kaitinimo didžiausias elektrinis laidumas buvo fiksuotas 8 terpės ir lygus  $8,0 \cdot 10^{-4}$  S/cm, o tapataus mišinio užgesinto audeklu (6 terpė) –  $3,0 \cdot 10^{-4}$  S/cm, ir 7 terpės lygi  $5,0 \cdot 10^{-4}$  S/cm.

Po 20 minučių kaitinimo didžiausias elektrinis laidumas buvo 7 terpės ir lygus  $5,0 \cdot 10^{-4}$  S/cm, 8 terpės buvo  $4,0 \cdot 10^{-4}$  S/cm, o 6 terpės lygus  $3,0 \cdot 10^{-4}$  S/cm.

Kaitinant impregnuotą „Flamasepas-2“ pušies medieną 30 ir 45 minutes, nepriklausomai nuo antipireno išeigos ir gesinimo būdo (6–8 terpės), elektrinio laidumo reikšmės skiriasi nežymiai ir kinta nuo  $1,0 \cdot 10^{-4}$  S/cm iki  $4,0 \cdot 10^{-4}$  S/cm.

Tačiau, kaitintos neimpregnuotos pušies disperguotos anglies distiliuotame vandenyje (1–2 terpės), palyginti su antipireniniu tirpalu „Flamasepas-2“ impregnuotos (6–8 terpės), elektrinis laidumas yra 10–100 kartų mažesnis nepriklausomai nuo impregnanto išėigos ar gesinimo būdo.



**3.27 pav.** Terpės, sudarytos iš distiliuoto vandens ir sutrintos anglies, gautos iš skirtinga išėiga „Flamasepas-2“ tirpalu impregnuotos pušies medienos, vidutinio elektrinio laidumo priklausomybė nuo kaitinimo trukmės

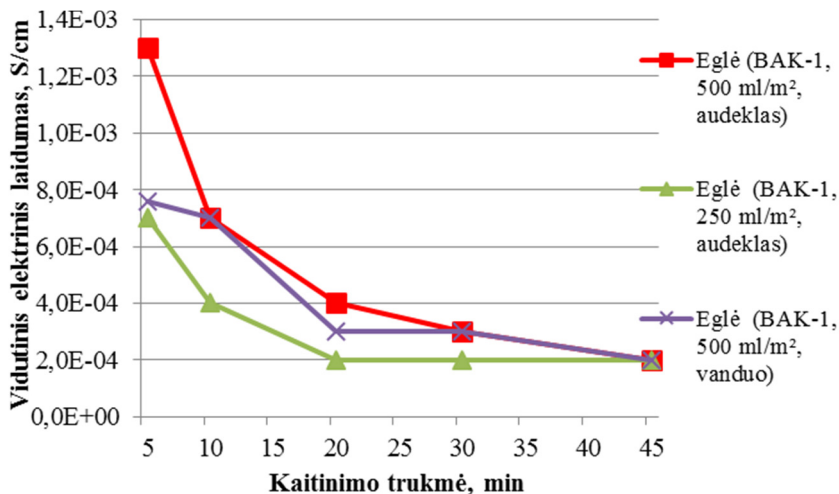
**Fig. 3.27.** Dependency of actual electrical conductivity on heating time for media composed from distilled water and dispersed char derived from “Flamasepas-2” treated pine

Kaip matyti iš 3.28 paveiksle pateiktų tyrimo rezultatų, po 5 minučių kaitinimo stebimas didžiausias elektrinis laidumas fiksuotas su disperguota angliu mišininyje iš eglės, impregnuotos 500 ml/m² išėiga užgesintos nedegiu audeklu (9 terpė) –  $1,3 \cdot 10^{-3}$  S/cm, o tapataus mišinio, užgesinto vandeniui (11 terpė) –  $7,6 \cdot 10^{-4}$  S/cm, tačiau 10 terpės vidutinė elektrinė talpa sudaro  $7,0 \cdot 10^{-4}$  S/cm.

Po 10 minučių kaitinimo vidutinis didžiausias ir vienodas elektrinis laidumas buvo fiksuotas 9 ir 11 terpių ir lygus  $7,0 \cdot 10^{-4}$  S/cm, o 10 terpės –  $4,0 \cdot 10^{-4}$  S/cm.

Po 20 minučių kaitinimo didžiausias elektrinis laidumas buvo 9 terpės ir lygus  $4,0 \cdot 10^{-4}$  S/cm. Tačiau tapataus mišinio iš eglės gesinant vandeniui (11 terpė) lygus  $3,0 \cdot 10^{-4}$  S/cm, o 10 terpės –  $2,0 \cdot 10^{-4}$  S/cm.

Kaitinant impregnuotą „BAK-1“ eglės medieną 30 ir 45 minutes elektrinio laidumo vertės skiriasi nežymiai, nepriklausomai nuo antipireno išeigos ir gesinimo būdo, ir yra nuo  $2,0 \cdot 10^{-4}$  S/cm iki  $4,0 \cdot 10^{-4}$  S/cm.



**3.28 pav.** Terpės, sudarytos iš distiliuoto vandens ir sutrintos anglies, iš skirtinga išeiga „BAK-1“ tirpalu impregnuotos eglės medienos, vidutinio elektrinio laidumo priklausomybė nuo kaitinimo trukmės

**Fig. 3.28.** Dependency of actual electrical conductivity on heating time for media composed from distilled water and dispersed char derived from “BAK-1” treated fir

Tačiau kaitintos neimpregnuotos eglės disperguotos anglies distiliuotame vandenyje (1–2 terpės), palyginti su antipireniniu tirpalu „BAK-1“ impregnuotos (9–11 terpės), elektrinis laidumas vėl yra nuo 10 iki 100 kartų mažesnis nepriklausomai nuo antipireno išeigos ar gesinimo būdo.

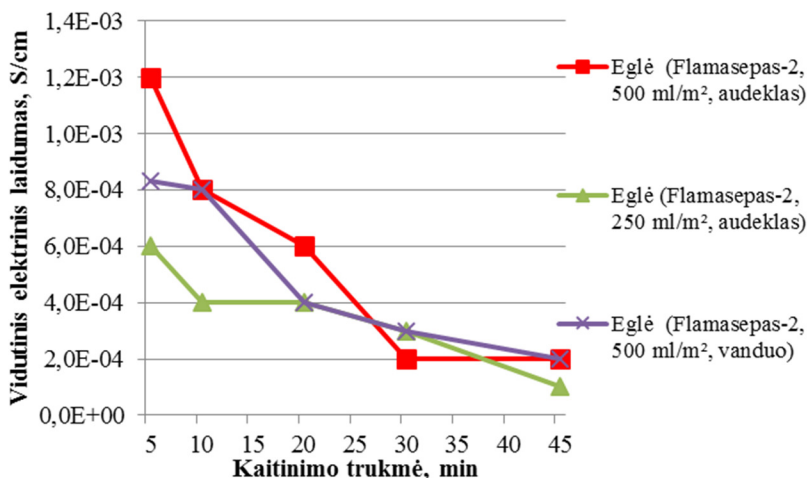
Kaip matyti iš 3.29 paveiksle pateiktų tyrimo rezultatų, po 5 minučių kaitinimo stebima vidutinė didžiausia elektrinio laidumo vertė fiksuota 12 terpės –  $1,2 \cdot 10^{-3}$  S/cm. Eglės, impregnuotos „Flamasepas-2“  $500 \text{ ml/m}^2$  koncentracijos tirpalu, bet užgesintos vandeniui (14 terpė), mišinio vidutinis elektrinis laidumas sudaro  $8,3 \cdot 10^{-4}$  S/cm, o eglės, impregnuotos  $250 \text{ ml/m}^2$  koncentracijos tirpalu ir užgesintos nedegiu audeklu (13 terpė), mišinio vidutinė elektrinė talpa sudaro  $6,0 \cdot 10^{-4}$  S/cm.

Po 10 minučių kaitinimo vidutinis didžiausias ir vienodas elektrinis laidumas buvo fiksuotas 12 ir 14 terpių ir lygus  $8,0 \cdot 10^{-4}$  S/cm, o 13 terpės –  $4,0 \cdot 10^{-4}$  S/cm.

Po 20 minučių kaitinimo didžiausias vidutinis elektrinis laidumas buvo 12 terpės ir lygus  $6,0 \cdot 10^{-4}$  S/cm. Tačiau tapataus mišinio iš eglės, impregnuotos 250 ml/m<sup>2</sup> išeiga gesinant nedegiu audeklu (13 terpė) ir 14 terpės elektrinis laidumas buvo vienodas ir lygus  $4,0 \cdot 10^{-4}$  S/cm.

Kaitinant impregnuotą „Flamasepas-2“ eglės medieną 30 ir 45 minutes, elektrinio laidumo vertės skiriasi nežymiai nepriklausomai nuo antipireno išeigos ir gesinimo būdo, ir yra nuo  $1,0 \cdot 10^{-4}$  S/cm iki  $3,0 \cdot 10^{-4}$  S/cm.

Tačiau kaitintos neimpregnuotos eglės disperguotos anglies distiliuotame vandenyje (1–2 terpės), palyginti su antipireniniu tirpalu „Flamasepas-2“ impregnuotos (12–14 terpės), elektrinis laidumas vėl yra nuo 10 iki 100 kartų mažesnis nepriklausomai nuo antipireno išeigos ar gesinimo būdo.



**3.29 pav.** Terpės, sudarytos iš distiliuoto vandens ir sutrintos anglies, gautos iš skirtinga išeiga „Flamasepas-2“ tirpalu impregnuotos eglės medienos, vidutinio elektrinio laidumo priklausomybė nuo kaitinimo trukmės

**Fig. 3.29.** Dependency of actual electrical conductivity on heating time for media composed from distilled water and dispersed char derived from “Flamasepas-2” treated fir

Buvo atlikta neimpregnuotos ir skirtingais antipireniais impregnuotos eglės ir pušies medienos elektrinės talpos ir elektrinio laidumo regresinė analizė. Lygtims išvesti pasirinkti parametrai – kaitinimo trukmė ir elektrinė talpa arba elektrinis laidumas. Naudojant tiesinį modelį, gautos 3.5, 3.6 lygtys, skirtos prognozuoti neimpregnuotos medienos elektrinę talpą ir elektrinį laidumą.

Elektrinė talpa, nF/cm:

$$C = 0,03310 + 0,00042t \quad (3.5)$$

Elektrinis laidumas, mS/cm:

$$J = 0,00937 + 0,00020t \quad (3.6)$$

čia  $C$  – elektrinė talpa, nF/cm;  $J$  – elektrinis laidumas, mS/cm;  $t$  – kaitinimo trukmė, min.

Atlikus neimpregnuotos medienos gautų eksperimentinių duomenų regresinę analizę, didžiausia koreliacijos koeficiento reikšmė  $R = 0,6126$  gauta prognozuojant elektrinę talpą (3.5 lygtis, standartinė paklaida  $Se = 0,0080$  nF/cm), o prognozuojant elektrinį laidumą (3.6 lygtis, standartinė paklaida  $Se = 0,0050$  mS/cm)  $R = 0,5082$ . Atlikus regresinę analizę galima teigti, kad gautų neimpregnuotos medienos elektrinės talpos ir elektrinio laidumo duomenų koreliacija yra vidutinė.

Naudojant modelį su lūžio tašku, gautos 3.7–3.10 lygtys, skirtos prognozuoti impregnuotos medienos elektrinę talpą ir elektrinį laidumą.

Elektrinė talpa, nF/cm:

$$C = (8,467165 - 0,155827t) (C \leq 10,60) + (34,61525 - 1,10617t) (C > 10,60) \quad (3.7)$$

Elektrinis laidumas, mS/cm:

$$J = (0,4542 - 0,0055t) (J \leq 0,5017) + (1,0064 - 0,0153t) (J > 0,5017) \quad (3.8)$$

Elektrinė talpa, nF/cm:

$$C = (39,1429 + 0,1402t - 0,0481T) (C \leq 10,60) + (68,7846 - 0,1942t - 0,0661T) (C > 10,60) \quad (3.9)$$

Elektrinis laidumas, mS/cm:

$$J = (0,6581 - 0,0036t - 0,0003T) (J \leq 0,5017) + (2,2994 + 0,0101t - 0,0024T) (J > 0,501) \quad (3.10)$$

čia  $C$  – elektrinė talpa, nF/cm;  $J$  – elektrinis laidumas, mS/cm;  $t$  – kaitinimo trukmė, min;  $T$  – standartinio gaisro maksimali temperatūra, °C.

Atlikus impregnuotos medienos eksperimentinių duomenų regresinę analizę didžiausia koreliacijos koeficiento reikšmė  $R = 0,8691$  gauta prognozuojant elektrinį laidumą pagal trukmę ir temperatūrą,  $R = 0,8493$  – pagal trukmę,  $R = 0,7672$  gauta prognozuojant elektrinę talpą pagal trukmę ir temperatūrą,

mažiausia  $R = 0,7539$  – pagal trukmę. Atlikus regresinę analizę galima teigti, kad impregnuotos medienos elektrinės talpos ir elektrinio laidumo duomenų koreliacija yra stipri ir gautas 3.7–3.10 lygtis galima naudoti prognozavimui. Pagal šias lygtis apskaičiuotos ir eksperimentais gautos elektrinės talpos ir elektrinio laidumo vertės pateiktos 3.2 ir 3.3 lentelėse.

Iš 3.2 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad nustatytos impregnuotos medienos ir apskaičiuotos pagal 3.7 ir 3.9 lygtis elektrinės talpos vertės skiriasi nežymiai, išskyrus po 5 minučių kaitinimo.

Iš 3.3 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad nustatytos impregnuotos medienos ir apskaičiuotos pagal 3.8 ir 3.10 lygtis elektrinio laidumo vertės skiriasi nežymiai, išskyrus po 5 minučių kaitinimo.

**3.2 lentelė.** Nustatytos ir prognozuojamos impregnuotos medienos elektrinės talpos vertės

**Table 3.2.** Observed and predicted electrical capacitance values for treated wood in individual specimen

Kaitinimo trukmė, min	Elektrinė talpa, nF/cm			
	Nustatyta		Apskaičiuota pagal 3.7 lygtį	Apskaičiuota pagal 3.9 lygtį
	Eglė (Flamasepas-2, 500 ml/m <sup>2</sup> )	Eglė (BAK-1, 500 ml/m <sup>2</sup> )		
5	40,0	34,0	29,1	29,5
10	24,0	22,0	23,6	21,9
20	13,0	12,0	12,5	13,4
30	2,2	3,7	3,8	3,0
45	2,0	1,3	1,5	2,2

**3.3 lentelė.** Nustatytos ir prognozuojamos impregnuotos medienos elektrinio laidumo vertės

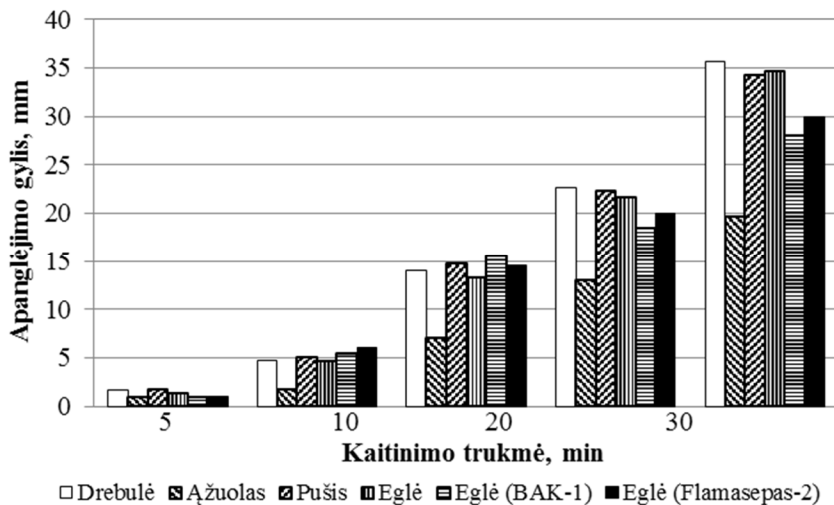
**Table 3.3.** Observed and predicted electrical conductivity values for treated wood in individual specimen

Kaitinimo trukmė, min	Elektrinis laidumas, mS/cm			
	Nustatyta		Apskaičiuota pagal 3.8 lygtį	Apskaičiuota pagal 3.10 lygtį
	Eglė (Flamasepas-2, 500 ml/m <sup>2</sup> )	Eglė (BAK-1, 500 ml/m <sup>2</sup> )		
5	1,2	1,3	0,93	0,98
10	0,8	0,7	0,85	0,79
20	0,7	0,7	0,70	0,65
30	0,3	0,3	0,29	0,29
45	0,2	0,2	0,21	0,21

### 3.3. Neimpregnuotos ir impregnuotos medienos degimo ir anglėjimo procesų tyrimai

Skirtingos rūšies medienos anglėjimo tyrimų, atliktų naudojant vienpusio konstrukcijų kaitinimo kamerą, rezultatai pateikti 3.30 ir 3.31 paveiksluose.

3.30 paveiksle pateikti susidarę apanglėjimo gyliai, kaitinant medieną kameroje skirtingą laiko tarpą (per šį laiko tarpą pasiektos vidutinės temperatūros reikšmės pateiktos 2.1 lentelėje).

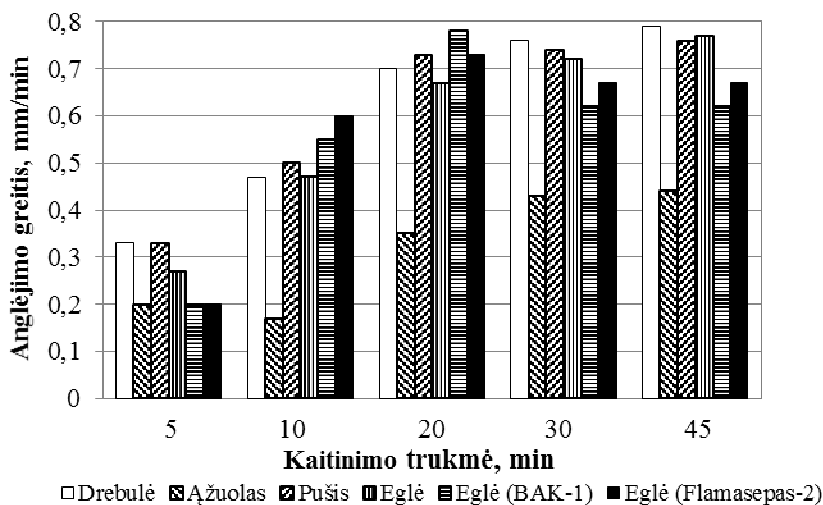


**3.30 pav.** Kaitinant medienos bandinius susidarę anglėjimo vidutiniai gyliai  
**Fig. 3.30.** Average thickness of char forming during heating of wood samples

Mažiausias neimpregnuotos medienos apanglėjimo gylis susidaro, nepriklausomai nuo kaitinimo trukmės, kaitinant ąžuolą – po 5 minučių kaitinimo susidaro 1,0 mm storio anglies sluoksnis, po 45 minučių – 19,7 mm. Kaitinant ąžuolą susidarančios anglies storis yra 1,7–1,8 karto mažesnis nei kaitinant drebulę (po 5 min – 1,7 mm, po 45 min – 35,7 mm). Šį susidariusios anglies storių skirtumą galima paaiškinti skirtingu medienos tankiu – bandymuose naudoto ąžuolo vidutinis tankis  $654 \text{ kg/m}^3$ , o drebulės –  $506 \text{ kg/m}^3$ . Impregnuotos eglės apanglėjimo gylis po 5 minučių kaitinimo buvo kaip ir ąžuolo, tai yra mažiausias, tačiau po 10 ir 20 minučių kaitinimo impregnuotos eglės gylis buvo didžiausias, o po 30 ir 45 minučių buvo didesnis tik už ąžuolo. Šį impregnuotos eglės apanglėjimo gylio pokytį kitų neimpregnuotų medienų atžvilgiu

galima paaiškinti antipirenų veikimu – šie antipirenai („BAK-1“ ir „Flamasepas-2“) iš pradžių skatina anglėjimą, kas matoma po 10 ir 20 minučių kaitinimo, o susidaręs didesnis anglies sluoksnis apsunkina šilumos patekimą į gilesnius, neišsiskaidžiusius medžiagos sluoksnius ir blokuoja laisvą lakių produktų patekimą į aplinką terminio skaidymosi metu, kas matoma po 30 ir 45 minučių kaitinimo.

Medienos bandinių anglėjimo greičių reikšmės pateiktos 3.31 paveiksle. Mažiausiu anglėjimo greičiu tarp neimpregnuotų medinių pasižymi ąžuolo bandiniai. Išimtį sudaro ąžuolo bandiniai – po 10 minučių kaitinimo anglėjimo greitis nežymiai mažesnis nei po 5 min, ką galima paaiškinti didesniu tankio išsibarstymu. Kaitinant 20 minučių anglėjimo greitis akivaizdžiai padidėja ir pasiekia 0,35 mm/min. Kaitinant 30 ir 45 minutes anglėjimo greitis tesiskiria 0,1, po 30 min – 0,43 mm/min, o po 45 min – 0,44 mm/min.



**3.31 pav.** Medienos bandinių anglėjimo greičių vidutinės vertės

**Fig. 3.31.** Average values of charring rates for wood samples

Drebulės medienos bandinių, kaip ir pušies bei eglės, anglėjimo greitis yra didesnis nei ąžuolo. Po 5 minučių kaitinimo drebulės ir pušies anglėjimo greitis yra 0,33 mm/min, o eglės – 0,27 mm/min. Po 10 minučių kaitinimo skirtingai nei ąžuolo medienos (0,17 mm/min), drebulės (0,47 mm/min), eglės (0,14 mm/min) ir pušies (0,50 mm/min) medienos anglėjimo greitis akivaizdžiai padidėja. Kaitinant 20, 30 ir 45 minutes anglėjimo greičių skirtumai nėra



dideli: atitinkamai drebulė – 0,70–0,76–0,79 mm/min, pušis – 0,73–0,74–0,76 mm/min, eglė – 0,67–0,72–0,77 mm/min.

Vidutinis ąžuolo anglėjimo greitis yra 0,32 mm/min, eglės – 0,58 mm/min, pušies – 0,60 mm/min, drebulės – 0,61 mm/min. Vidutinis drebulės anglėjimo greitis 48 % didesnis už ąžuolo.

Impregnuotos „BAK-1“ ir „Flamasepas-2“ eglės anglėjimo greitis po 5 minučių kaitinimo kaip ir neimpregnuoto ąžuolo yra 0,2 mm/min, po 10 minučių kaitinimo greitis akivaizdžiai padidėja – 0,55 mm/min ir 0,60 mm/min, po 20 minučių 0,78 mm/min ir 0,73 mm/min, o kaitinant 30 ir 45 minutes greitis yra vienodas, tačiau mažesnis nei po 20 minučių – 0,62 mm/min ir 0,67 mm/min. Vidutinis „BAK-1“ impregnuotos eglės anglėjimo greitis yra 0,55 mm/min, o impregnuotos „Flamasepas-2“ – 0,57 mm/min.

Po 45 minučių kaitinimo ąžuolo anglėjimo greitis yra 0,44 mm/min, drebulės – 0,79 mm/min, eglės – 0,77 mm/min, pušies – 0,76 mm/min. Eurokode 5 (LST EN 1995-1-2:2005) pateiktos lapuočių medienos anglėjimo greičių reikšmės yra 0,50–0,55 mm/min, spygliuočių – 0,65–0,80 mm/min. Taigi ne visos tyrimais gautos medienos anglėjimo greičių reikšmės sutampa su Eurokode 5 (LST EN 199-1-2:2005) pateiktomis.

Buvo atlikta skirtingos neimpregnuotos ir impregnuotos medienos anglėjimo greičio regresinė analizė, gautos 3.11–3.16 lygtys. Lygtims išvesti pasirinkti du parametrai – anglėjimo trukmė ir anglėjimo greitis. Lygtys buvo išvestos naudojant visus gautus skirtingos medienos anglėjimo proceso eksperimentinius duomenis.

Atlikus regresinę analizę didžiausia koreliacijos koeficiento vertė  $R = 0,9819$  gauta prognozuojant impregnuotos „Flamasepas-2“ eglės,  $R = 0,9597$  gauta prognozuojant neimpregnuotos drebulės anglėjimo greitį, prognozuojant neimpregnuotos eglės anglėjimo greitį  $R = 0,9515$ , neimpregnuoto ąžuolo –  $R = 0,9424$ , neimpregnuotos pušies –  $R = 0,9240$ , mažiausia vertė –  $R = 0,8878$  gauta impregnuotos „BAK-1“ eglės atveju.

Skirtingos medienos (ąžuolo, drebulės, pušies, neimpregnuotos ir impregnuotos „BAK-1“ bei „Flamasepas-2“ eglės) anglėjimo greičiui prognozuoti gali būti naudojamos šios lygtys 3.11–3.16:

Ąžuolas:

$$\beta_a = (0,1458 + 0,0058t) (\beta_a \leq 0,3174) + (0,3510 + 0,0021t) (\beta_a > 0,3174) \quad (3.11)$$

Drebulė:

$$\beta_d = (0,2000 + 0,0267t) (\beta_d \leq 0,6097) + (0,6352 + 0,0036t) (\beta_d > 0,6097) \quad (3.12)$$

Pušis:

$$\beta_p = (0,1667 + 0,0333t) (\beta_p \leq 0,6148) + (0,7092 + 0,0012t) (\beta_p > 0,6148) \quad (3.13)$$

Eglė:

$$\beta_e = (0,0667 + 0,04t) (\beta_e \leq 0,5785) + (0,5908 + 0,0041t) (\beta_e > 0,5785) \quad (3.14)$$

Eglė impr. „BAK-1“:

$$\beta_{eb} = (0,2201 + 0,0125t) (\beta_{eb} \leq 0,5448) + (0,7313 - 0,0020t) (\beta_{eb} > 0,5448) \quad (3.15)$$

Eglė impr. „Flamasepas-2“:

$$\beta_{ef} = (-0,1 + 0,06t) (\beta_{ef} \leq 0,5685) + (0,6906 - 0,0006t) (\beta_{ef} > 0,5685) \quad (3.16)$$

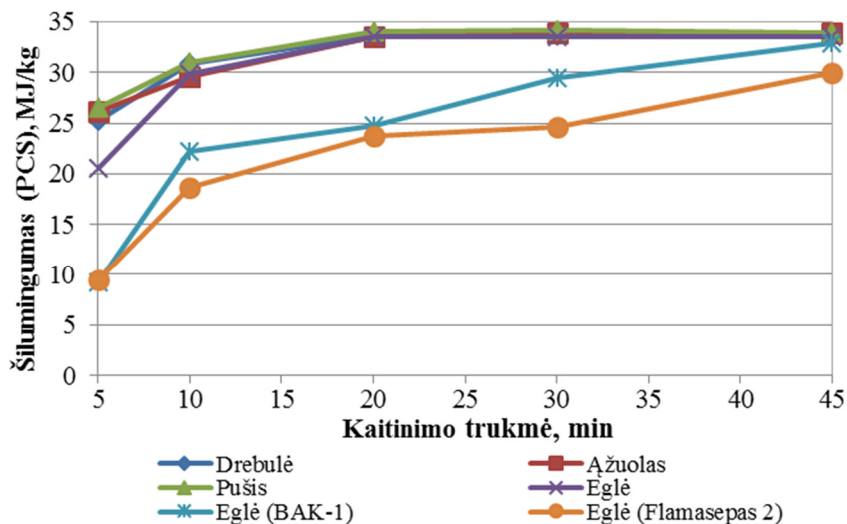
čia  $\beta$  – apanglėjimo greitis, mm/min;  $t$  – kaitinimo trukmė, min.

Anglies, gautos iš skirtingos rūšies medienos, šilumingumo reikšmių priklausomybės nuo kaitinimo laiko pateiktos 3.32 paveiksle.

Anglies, susidariusios iš neimpregnuoto ąžuolo medienos, šilumingumas po 5 minučių kaitinimo siekia 26,1 MJ/kg. Po 10 minučių kaitinimo šilumingumo reikšmė padidėja iki 29,5 MJ/kg, po 20, 30 ir 45 minučių kaitinimo anglies šilumingumo reikšmės apylygės, po 20 min – 33,5 MJ/kg, po 30 min – 33,9 MJ/kg, po 45 min – 34,0 MJ/kg. Maksimali anglies šilumingumo reikšmė yra po 45 minučių kaitinimo. Net ir po 5 minučių kaitinimo anglies šilumingumas yra didesnis nei pačios medienos, nustatytas sauso ąžuolo šilumingumas – 18,9 MJ/kg.

Anglies, susidariusios iš neimpregnuotos drebulės medienos, šilumingumas po 5 minučių kaitinimo yra 25,3 MJ/kg, po 10 min – 30,8 MJ/kg, po 20, 30 ir 45 min kaitinimo šilumingumo reikšmės yra panašios – atitinkamai 33,7 MJ/kg, 33,7 MJ/kg ir 33,8 MJ/kg. Sausos drebulės medienos šilumingumas yra 18,7 MJ/kg.

Anglies, susidariusios iš pušies medienos, šilumingumas po 5 minučių kaitinimo yra 26,5 MJ/kg, po 10 min – 30,9 MJ/kg, po 20, 30 ir 45 min kaitinimo šilumingumo reikšmės yra – atitinkamai 34,1 MJ/kg, 34,1 MJ/kg ir 34,0 MJ/kg. Sausos pušies medienos šilumingumas yra 20,0 MJ/kg.



**3.32 pav.** Anglies, susidariusios iš skirtingos rūšies neimpregnuotos ir impregnuotos medienos, šilumingumo verčių vidutinės priklausomybės nuo kaitinimo trukmės

**Fig. 3.32.** Average dependency of calorific value of char resulting from different species of wood against heating time

Anglies, susidariusios iš neimpregnuotos eglės medienos, šilumingumas po 5 minučių kaitinimo yra 20,5 MJ/kg, o sausos eglės medienos – 19,5 MJ/kg, skirtumas yra tik 1,0 MJ/kg, kai kitų rūšių medienos šilumingumų skirtumas – 6,5 MJ/kg – 7,2 MJ/kg. Po 10 minučių kaitinimo eglės anglių šilumingumas yra 29,8 MJ/kg, po 20 min – 33,5 MJ/kg, po 30 min – 33,6 MJ/kg, po 45 min – 33,6 MJ/kg.

Po 5 minučių kaitinimo didžiausias šilumingumas buvo anglių, gautos iš neimpregnuotos pušies medienos (26,5 MJ/kg), mažiausias – neimpregnuotos eglės (20,5 MJ/kg), skirtumas tarp didžiausios ir mažiausios reikšmių – 6 MJ/kg. Po 10, 20, 30 ir 45 minučių kaitinimo skirtumai tarp mažiausios ir didžiausios šilumingumo reikšmės yra nedideli: po 10 min – 1,4 MJ/kg, po 20 min – 0,6 MJ/kg, po 30 min – 0,5 MJ/kg, po 45 min – 0,4 MJ/kg. Anglies, gautos iš skirtingos rūšies neimpregnuotos medienos, kaitinant ją 20 minučių ir

ilgiau šilumingumų reikšmės skiriasi 0,6 MJ/kg ir yra tarp 33,5 MJ/kg ir 34,1 MJ/kg.

Anglies, susidariusios iš „BAK-1“ impregnuotos eglės medienos, mažiausias nustatytas šilumingumas yra bandinių, kaitintų 5 minutes – 9,3 MJ/kg, o didžiausias po 45 minučių – 32,9 MJ/kg. Po 10 minučių kaitinimo šilumingumas yra 22,3 MJ/kg, po 20 minučių – 24,7 MJ/kg, po 30 – 29,4 MJ/kg.

Anglies, susidariusios iš „Flamasepas-2“ impregnuotos eglės medienos, mažiausias nustatytas šilumingumas yra bandinių, kaitintų 5 minutes – 9,5 MJ/kg, o didžiausias po 45 minučių – 30,0 MJ/kg. Po 10 minučių kaitinimo šilumingumas yra 18,7 MJ/kg, po 20 minučių – 23,7 MJ/kg, po 30 – 24,6 MJ/kg.

Nustatyta, kad anglies, gautos iš neimpregnuotos medienos, šilumingumas yra didesnis nei anglies, gautos iš impregnuotos medienos, tiek po 5 minučių kaitinimo, tiek po 10 minučių ir atitinkamai toliau, o tai reiškia kad antipirenai mažina medienos šilumingumą.

Naudojant kalorimetrinės bombos metodą nustatoma, kiek šilumos išskiria visiškai sudegusi medžiaga, tačiau šis šilumos kiekis skiriasi nuo šilumos, kurią išskirtų medžiaga degdama gaisro sąlygomis (Heskestad 2006; Heskestad, Delichatsios 1989). Tai patvirtina su 17 mm storio vakarų raudonuoju kedru atlikti tyrimai, veikiant bandinius 65 kW/m<sup>2</sup> šilumos srautu – bandymo pradžioje išsiskiria apie 12 MJ/kg šilumos, o bandymo pabaigoje šilumingumas padidėja iki 30 MJ/kg (Babrauskas 2008).

### 3.4. Standartinio gaisro lokalinio poveikio temperatūros prognozavimas

Siekiant nustatyti medienos lokalinio anglėjimo pagal modeliuojamą standartinio gaisro kreivę trukmės sąryšį su elektrine talpa, elektriniu laidumu, šilumingumu, apanglėjimo gyliu ir greičiu, remiantis 2-e skyriuje aprašytais metodikomis, taip pat buvo naudojamas matematinis modelis su lūžio tašku. Tačiau iš porinių minėtų charakteristikų (rodiklių) koreliacinių matricių analizės (3.4 ir 3.5 lentelės) matyti, kad anglėjimo trukmės sąryšis su elektrine talpa ir elektriniu laidumu yra priešingų ženklų, palyginti neimpregnuotos medienos anglinės liekanos grupę su impregnuotos medienos anglinės liekanos grupe. Tuo tarpu kitų nustatytų charakteristikų tendencijos vienodos, nors absoliutinės tų rodiklių vertės grupėms ir skirtingos. Tai reiškia, kad prieš prognozuojant lokalinę apanglėjimo trukmę būtina nustatyti, ar prieš gaisrą mediena buvo impregnuota antipireniniais tirpalais ar ne. Tai taip pat reiškia, jog norint išvesti medienos loka-

linio anglėjimo prognozavimo lygtis pagal minėtą algoritmą, abiejų grupių duomenis reikia atskirti.

Apdorojus abiejų grupių pradinis rezultatus buvo išvestos 3.17–3.20 lygtys, skirtos prognozuoti lokalinio anglėjimo trukmę pagal standartinio gaisro kreivę. Išskiriamos prognozavimo lygtys neimpregnuotai anglinei liekanai (3.17, 3.18) ir impregnuotai anglinei liekanai (3.19, 3.20) susidaryti pirolizės metu.

Pagal 3.18 ir 3.20 lygtis prognozuojant trukmę trumpuoju, tačiau mažiau tikslu, būdu (3.18 lygties  $R = 0,9939$ ; 3.20 –  $R = 0,9701$ ) užtenka nustatyti elektrinį laidumą ir apanglėjimo gylį. Tačiau norint maksimaliai tiksliai prognozuoti anglėjimo trukmę, reikia naudoti 3.17 ir 3.19 prognozavimo lygtis (3.17 lygties  $R = 0,9984$ ; 3.19 lygties –  $R = 0,9958$ ) atitinkamai neimpregnuotai ir impregnuotai medienos anglinei liekanai. Tačiau tuo atveju būtina eksperimentiškai nustatyti net 5 charakteristikų vertes: elektrinę talpą, elektrinį laidumą, šilumingumą, apanglėjimo gylį ir greitį.

**3.4 lentelė.** Impregnuotos antipirenaus medienos anglinės liekanos bandinių grupės charakteristikų porinės koreliacijos matrica

**Table 3.4.** Pair correlation matrix of carbonic residual specimen group of treated wood characteristics

Rodikliai	t, min	C, nF/cm	J, mS/cm	PCS, MJ/kg	H, mm	$\beta$ , mm/min
t, min	1,00	-0,65	-0,76	0,60	0,95	0,63
C, nF/cm	-0,65	1,00	0,86	-0,33	-0,64	-0,66
J, mS/cm	-0,76	0,86	1,00	-0,47	-0,73	-0,63
PCS, MJ/kg	0,60	-0,33	-0,47	1,00	0,55	0,48
H, mm	0,95	-0,64	-0,73	0,55	1,00	0,78
$\beta$ , mm/min	0,63	-0,66	-0,63	0,48	0,78	1,00

**3.5 lentelė.** Neimpregnuotos medienos anglinės liekanos bandinių grupės charakteristikų porinės koreliacijos matrica

**Table 3.5.** Pair correlation matrix of carbonic residual specimen group of natural wood characteristics

Rodikliai	t, min	C, nF/cm	J, mS/cm	PCS, MJ/kg	H, mm	$\beta$ , mm/min
t, min	1,00	0,51	0,61	0,71	0,99	0,82
C, nF/cm	0,51	1,00	0,40	0,25	0,53	0,35
J, mS/cm	0,61	0,40	1,00	0,50	0,62	0,54
PCS, MJ/kg	0,71	0,25	0,50	1,00	0,71	0,88
H, mm	0,99	0,53	0,62	0,71	1,00	0,85
$\beta$ , mm/min	0,82	0,35	0,54	0,88	0,85	1,00

Pateiktos tokios standartinio gaisro lokalinio pirolizinio apanglėjimo trukmės prognozavimo lygtys neimpregnuotai medienai:

$$t = (0,4014 - 9,0834C + 9,5814J + 0,2718PCS + 1,3006H - 10,8459\beta) (t \leq 22,0) + (-12,4963 - 1,6268C - 7,0775J + 1,4117PCS + 1,4485H - 50,1023\beta) (t > 22,0) \quad (3.17)$$

$$t = (3,5657 + 22,2559J + 1,1254H) (t \leq 22,0) + (4,3801 - 48,8981J + 1,2565H) (t > 22,0) \quad (3.18)$$

Pateiktos tokios standartinio gaisro lokalinio pirolizinio apanglėjimo trukmės prognozavimo lygtys impregnuotai medienai:

$$t = (6,9628 - 0,0408C - 2,1147J + 0,1763PCS + 1,3405H - 14,0165\beta) (t \leq 22,0) + (37,7544 - 0,5757C - 1,3221J + 0,0389PCS + 1,3894H - 51,7520\beta) (t > 22,0) \quad (3.19)$$

$$t = (7,8059 - 3,4445J + 0,9487H) (t \leq 22,0) + (22,2286 - 12,9190J + 0,7255H) (t > 22,0) \quad (3.20)$$

čia  $t$  – apanglėjimo trukmė, min;  $C$  – elektrinė talpa, nF/cm;  $J$  – elektrinis laidumas, mS/cm;  $PCS$  – šilumingumas, MJ/kg;  $H$  – apanglėjimo gylis, mm;  $\beta$  – apanglėjimo greitis, mm/min.

3.17–3.20 lygtys susideda iš dviejų dalių. Pirmą lygties pusę taikoma kuomet spygliuočių (pvz. eglė, pušis) medienos anglėjimo gylis  $\leq 16$  mm arba lapuočių kietmedžio (pvz. ąžuolas, uosis) medienos anglėjimo gylis  $\leq 8$  mm. Antra lygties pusė taikoma kuomet spygliuočių (pvz. eglė, pušis) medienos anglėjimo gylis  $> 16$  mm arba lapuočių kietmedžio (pvz. ąžuolas, uosis) medienos anglėjimo gylis  $> 8$  mm.

16 mm ir 8 mm gyliai nustatyti interpoliuojant gautus apanglėjimo gylio tyrimų duomenis, pateiktus 3.30 paveiksle.

Impregnavimo antipireniniais tirpalais poveikis nustatomas medienos anglėjimui tirti pritaikytu elektrinio laidumo matavimo metodu (3.2. poskyris).

Iki šiol apie apanglėjusios medienos impregnavimą ar neimpregnavimą prieš gaisrą buvo sprendžiama remiantis dokumentais ar atsakingų asmenų parodymais. Tačiau žinant apie antipireninių tirpalų senėjimo procesą (Grigonis *et al.* 2012), taip elgtis yra netikslinga. Todėl mūsų sukurtas elektrinio laidumo matavimo taikymo tam tikslui būdas yra labai svarbus siekiant kuo tiksliau nustatyti gaisro kilimo vietą ir priežastis.

Jeigu statybinė mediena prieš gaisrą buvo impregnuota antipirenais, tai nustatytas elektrinis laidumas bus  $\geq 0,1$  mS/cm. Ir atvirkščiai, jeigu mediena

prieš gaisrą nebuvo impregnuota, tai – elektrinis laidumas bus  $< 0,1$  mS/cm.  $0,1$  mS/cm elektrinio laidumo vertė pasirinkta remiantis atliktų tyrimų rezultatais, pateiktais 3.26–3.29 paveiksluose. Terpės, sudarytos iš impregnuotos medienos anglies ir distiliuoto vandens, elektrinis laidumas kaitinant medieną 30 minučių ir ilgiau kinta nežymiai, o  $0,1$  mS/cm vertė buvo mažiausia, nepriklausomai nuo naudoto antipireninio tirpalo tipo ir išėigos bei gesinimo būdo.

Prognozuojant lokalinio pirolizinio anglėjimo trukmę pagal gaisro temperatūros ir laiko priklausomybę (3.21 lygtis) (LST EN 1363 – 1:2000), apskaičiuojama standartinio gaisro lokalinio poveikio temperatūra:

$$T = 345 \lg(8t + 1) + 20 \quad (3.21)$$

čia  $T$  – standartinio gaisro temperatūra,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $t$  – prognozuojama lokalinio pirolizinio apanglėjimo trukmė, min.

Remiantis 3.17, 3.19 ir 3.21 lygtimis bei GTC/GT 5 metodika, apskaičiuokime temperatūras trejose gaisravietėse (objektai Nr. 1, Nr. 2 ir Nr. 3). Skaičiavimams reikalingų duomenų reikšmės pateiktos 3.6 lentelėje.

Pirmo objekto (Nr. 1.1., Nr. 1.2 ir Nr. 1.3) skaičiavimams naudota 3.17 lygties antra pusė (elektrinis laidumas  $< 0,1$  mS/cm, anglėjimo gylis  $> 16$  mm pušies medienai), antro (Nr. 2.1., Nr. 2.2 ir Nr. 2.3) – 3.19 lygties pirmą pusę (elektrinis laidumas  $> 0,1$  mS/cm, anglėjimo gylis  $< 16$  mm pušies medienai), o trečio (Nr. 3.1., Nr. 3.2 ir Nr. 3.3) – 3.17 lygties antrą pusę (elektrinis laidumas  $< 0,1$  mS/cm, anglėjimo gylis  $> 16$  mm pušies medienai). Anglėjimo greitis parenkamas iš 3.32 ir 3.33 paveikslų pagal anglėjimo gylį. Skaičiavimų rezultatai pateikti 3.7 lentelėje.

**3.6 lentelė.** Nustatytos prognozavimui reikalingų charakteristikų reikšmės  
**Table 3.6.** Definite values of characteristics necessary for forecasting

Nr.	C, nF/cm	J, mS/cm	PCS, MJ/kg	H, mm	$\beta$ , mm/min	R, $\Omega$
1.1	0,28	0,049	31,75	53	0,75	4400000
1.2	0,60	0,056	32,74	60	0,75	16700000
1.3	0,42	0,045	32,24	69	0,75	143
2.1	1,18	0,24	31,13	5	0,57	55000000
2.2	1,20	0,34	32,59	10	0,65	24
2.3	1,10	0,23	31,83	10	0,65	1131
3.1	0,15	0,027	32,31	27	0,73	69
3.2	0,28	0,045	32,86	31	0,75	51
3.3	0,12	0,018	31,33	20	0,70	1032

3.7 paveiksle pateiktos prognozuojamos standartinio gaisro lokalinės temperatūros ir orientacinės temperatūros bandinio atrinkimo vietoje reikšmės.

Kaip matome iš 3.7 lentelėje pateiktų duomenų, pagal mūsų lygtis prognozuojamos standartinio gaisro lokalinės temperatūros ir pagal GTC/GT 5 metodiką prognozuojamos orientacinės temperatūros bandinio atrinkimo vietoje ženkliai skiriasi, kai anglėjimo gylis yra didesnis nei 50 mm (objektas Nr. 1). Tačiau yra panašios, kai anglėjimo gylis yra tarp 20 ir 30 mm (objektas Nr. 3). Didesnis temperatūrų skirtumas gautas objekte Nr. 2, kur anglėjimo gylis yra tarp 5 ir 10 mm. Tačiau skirtingai nei objektuose Nr. 1 ir Nr. 3, objekte Nr. 2 mediena (pušis) buvo impregnuota antipirenais, ką ir patvirtino atlikti elektrinio laidumo matavimai. Be to, reikia pabrėžti, kad objekte Nr. 1 prognozuojamos trukmės tiek pagal mūsų, tiek pagal GTC/GT 5 lygtis yra žymiai didesnės nei lygtims išvesti atliktų bandymų kaitinimo trukmė: mūsų – 45 min, GTC/GT 5 – 60 min, o prognozuojamos atitinkamai 69–89 min ir 282–476 min.

Pagal GTC/GT 5 prognozuojama orientacinė temperatūra bandinio atrinkimo vietoje, kuri parodo tik kokia temperatūra buvo konkrečioje apanglėjusios, o dažnu atveju ir nudegusios, medienos vietoje. Tuo tarpu naudojantis mūsų lygtimis prognozuojama standartinio gaisro lokalinio poveikio temperatūra. Remiantis ja galima susidaryti tikslesnį vaizdą apie gaisro vystymosi dinamiką ir kt.

### 3.7 lentelė. Prognozuojamos trukmės ir temperatūros reikšmės

**Table 3.7.** Forecasted values of time and temperature

Nr.	Apskaičiuota pagal mūsų lygtis		Apskaičiuota pagal GTC/GT 5	
	Prognozuojama atitinkamai pagal 3.17 ir 3.19 lygtis lokalinio pirolizinio anglėjimo trukmė, min	Prognozuojama standartinio gaisro pagal 3.21 lygtį lokalinio poveikio temperatūra, °C	Gaisro trukmė apanglėjusios medienos bandinio atrinkimo vietoje, min	Orientacinė temperatūra bandinio atrinkimo vietoje, °C
1.1	69	965	424	309
1.2	78	983	551	282
1.3	89	1004	280	476
2.1	11	687	19	535
2.2	16	750	12	928
2.3	16	751	14	790
3.1	35	866	74	887
3.2	40	886	91	863
3.3	25	816	61	858



### 3.5. Trečiojo skyriaus išvados

1. Azoto aplinkoje atskirų neimpregnuotos medienos komponentų pirolizė, oksidacija ir anglėjimas vyksta naudojant medienos cheminės sandaros deguonį. Tiriant pušies ir ąžuolo medieną žemesnių temperatūrų zonoje, vyksta medienos trijų komponentų pirolizė ir oksidacija su maksimumais: hemiceliuliozės ~170–180 °C, celiuliozės ~300 °C ir lignino ~420–430 °C. Vėliau pasireiškia dar 2 egzoefektai su maksimumais ~810–827 °C ir ~928–930 °C, kurie byloja apie anglėjimo ir oksidacijos reakcijas, kurias patvirtina gana didelės anglies (dėl deguonies trūkumo) ir pelenų liekanos: 11 % pušies ir 25 % ąžuolo atveju.
2. Ore neimpregnuotos medienos termografiniais tyrimais nustatyta, kad trijų komponentų pirolizė ir oksidacija su maksimumais, hemiceliuliozės ~330–331 °C, celiuliozės ~457–487 °C ir lignino ~474–493 °C, prasideda ir intensyviau vyksta aukštesnių temperatūrų zonoje, tačiau praktiškai visi procesai baigiasi jau pasiekus ~500 °C ir toliau keliant temperatūrą nebevysta. Pelenų liekanos yra mažos: 6 % pušies ir 5 % ąžuolo atveju.
3. Azoto aplinkoje impregnuotos „BAK-1“ pušies medienos pirolizė ir oksidacija su maksimumais, hemiceliuliozės ~160 °C, celiuliozės ~190 °C ir lignino ~300 °C, taip pat vyksta dėl medienoje esančio deguonies, o toliau dominuoja anglėjimas ir oksidacija su dar 3 egzoefektais, kurių maksimumų temperatūros – ~690 °C, ~800 °C ir ~850 °C. Pelenų liekana yra 8 %. Pagal pobūdį kreivės panašios į neimpregnuotos pušies azoto aplinkoje.
4. Ore impregnuotos „BAK-1“ pušies ir ąžuolo medienos DTA kreivėje fiksuojama po 6 egzoefektus su maksimumais: ~160–170 °C; ~260–330 °C; ~340–460 °C; ~640–700 °C; ~670–740 °C; ~900–930 °C. Pirmieji 3 maksimumai siejami su hemiceliuliozės, celiuliozės ir lignino pirolize ir oksidacija, kiti du (dupletas) – su tolesne lignino destrukcija ir antipireno sąveika formuojantis angliniam sluoksniui ir vykstant anglies oksidacijai, susidarant dujiniam produktams, o viršijus kritinį slėgį, staigiai suyrančiam angliniam sluoksniui. Paskutinis stebimas egzoefektas rodo tolesnę anglies oksidaciją, kuri priklausomai nuo antipireno ir lignino koncentracijos medienoje visai arba nevisai sudega pasiekus 1000 °C. Bendras masės nuostolis impregnuotai pušies medienai siekia 86 %, o ąžuolo – 92 %.
5. Remiantis neimpregnuotos ir impregnuotos „BAK-1“ pušies ir ąžuolo medienos anglinės liekanos, gautos azoto arba oro terpėje kaitinant iki 400 °C temperatūros, lūžio paviršiaus SEM tyrimais galima konstatuoti, kad anglinės liekanos paviršius skiriasi priklausomai nuo degimo aplinkos. Tiek neimpregnuotos pušies, tiek ąžuolo anglinės liekanos, gautos azoto terpėje, lūžio paviršius šiurkštus, tai rodo jo destrukciją ir yra paaiškinama elementinio deguonies išsiskyrimu. Tuo tarpu anglinės liekanos, gautos oro terpėje,

je, lūžio paviršius gana lygus. Impregnuotos „BAK-1“ pušies ir ąžuolo medienos anglinės liekanos paviršiuose nepriklausomai nuo degimo terpės papildomai pastebima druskos kristalų, o degtos azoto terpėje – ir paviršiaus nelygumų.

6. Remiantis neimpregnuotos ir impregnuotos „BAK-1“ pušies ir ąžuolo medienos anglinės liekanos, gautos azoto arba oro terpėse kaitinant iki 400 °C temperatūros, lūžio paviršiaus EDS tyrimais galima konstatuoti, kad anglinės liekanos elementinė sudėtis skiriasi priklausomai nuo medienos rūšies, panaudoto antipireno ir degimo terpės. Tiek neimpregnuotos, tiek impregnuotos pušies anglinėje liekanoje, kaitintoje azoto aplinkoje iki 400 °C temperatūros, elementinio deguonies santykinai yra mažiau, o elementinės anglies yra atitinkamai daugiau. Tuo tarpu anglinėse liekanose, gautose oro terpėje kaitinant iki 400 °C, pasireiškia atvirkščia tendencija. Tai reiškia, kad oro terpėje anglies oksiduojasi daugiau, o azoto aplinkoje mažiau dėl struktūrinio deguonies trūkumo.
7. Terpės, sudarytos iš distiliuoto vandens ir skirtingą laiko tarpą kaitintos sutrintos neimpregnuotos eglės ir pušies anglies, elektrinė talpa ir elektrinis laidumas kinta nežymiai ir netendencingai, o duomenų koreliacija yra vidutinė. Panašiai yra ir su terpėmis, sudarytomis iš distiliuoto vandens ir skirtingais antiseptikais impregnuotos sutrintos pušies drožlių, elektrine talpa ir elektriniu laidumu.
8. Terpės, sudarytos iš distiliuoto vandens ir antipireniniu tirpalu „BAK-1“ arba „Flamasepas-2“ impregnuotos spygliuočių medienos, po to skirtingą laiko tarpą kaitintos ir sutrintos anglies, elektrinė talpa ir elektrinis laidumas sparčiau mažėja iki 20 minučių, vėliau arba mažėja ne taip sparčiai arba nebekinta.
9. Nustatytas glaudus terpių tiesinio proporcingumo ryšys ( $R > 0,97$ ) tarp antipireniniu tirpalu „BAK-1“ arba „Flamasepas-2“ impregnuotos sutrintos pušies medienos anglies elektrinės talpos ir elektrinio laidumo, priklausomai nuo panaudotos antipireninių tirpalų išeigos. Remiantis terpių elektrinės talpos ir/arba elektrinio laidumo tyrimais, ypač jeigu lokalus degimas truko 20–30 minučių, galima ne tik prognozuoti, ar mediena buvo tinkamai impregnuota Lietuvoje sertifikuotu antipireniniu tirpalu, bet ir koku būdu ji užgeso (oro trūkumas arba vandens perteklius).
10. Neimpregnuotos medienos vidutinio anglėjimo greičio reikšmės didėja ilginant kaitinimo trukmę. Iš tirtų medienos rūšių mažiausias anglėjimo greitis yra ąžuolo, didžiausias – drebulės. Impregnuotos antipirenaus eglės vidutinis anglėjimo greitis po 5 minučių kaitinimo buvo kaip ir neimpregnuoto ąžuolo, po 10 ir 20 minučių greitis yra didesnis nei įvairių rūšių neimpregnuotos medienos, o po 30 ir 45 minučių – mažesnis nei neim-

pregnuotos eglės, pušies ir drebulės, tačiau didesnis nei neimpregnuoto ąžuolo.

11. Anglies liekanos šilumingumo vertės, nepriklausomai kiek laiko buvo kaitinama mediena, yra didesnės nei medienos, iš kurios anglies liekana gauta. Sausos medienos šilumingumas yra 18,7–20,0 MJ/kg, o anglies liekanos šilumingumas jau po 5 minučių kaitinimo 20,5–26,5 MJ/kg.
12. Susidariusios neimpregnuotos medienos anglies liekanos šilumingumo vertės sparčiai kyla kaitinant iki 20 minučių. Po 5 minučių kaitinimo šilumingumas siekia 20,5–26,5 MJ/kg, o po 20 minučių 33,5–34,1 MJ/kg. Vėliau, po 30 ir 45 minučių kaitinimo šilumingumo reikšmės kinta nežymiai. Tuomet skirtumas tarp didžiausios ir mažiausios vertės sudaro apie 0,6 MJ/kg.
13. Anglies, susidariusios iš impregnuotos „BAK-1“ antipireniniu tirpalu eglės medienos, šilumingumas yra didesnis nei impregnuotos „Flamasepas-2“.
14. Sukurtas naujas, tikslesnis standartinio gaisro lokalinio poveikio temperatūros pagal trukmę prognozavimo metodas. Iš pradžių yra būtina nustatyti ir įvertinti, ar pastatų medinės konstrukcijos prieš gaisrą buvo impregnuotos antipireniais, ar ne. Priklausomai nuo to pasirenkama atitinkama lygtis ir prognozuojama lokalinio pirolizinio anglėjimo trukmė pagal charakteringus anglinės liekanos rodiklius. Pabaigoje prognozuojama standartinio gaisro lokalinio poveikio temperatūra pagal lokalinio pirolizinio anglėjimo trukmę.



---

## Bendrosios išvados

1. Tyrimais nustatyta, kad medienos degimo ir anglėjimo mechanizmui įtaką daro ne tik medienos rūšis, drėgmė, impregnavimas antipireniniais tirpalais, tačiau ir degimo, anglėjimo terpė, gesinimo pobūdis.
2. Neimpregnuotos pušies ir ąžuolo medienos termogravimetrinės analizės rezultatai skirtingose terpėse (azoto ir oro) skiriasi iš esmės. Tačiau pagal pobūdį jie yra gana panašūs atliekant tyrimus vienodose dujų terpėse. Azoto aplinkoje atskirų neimpregnuotos medienos komponentų (hemiceliuliozės, celiuliozės ir lignino) pirolizė, oksidacija ir anglėjimas vyksta dėl medienos cheminėje sandaroje esančio deguonies ir visi procesai tęsiasi iki 1000 °C. Oro aplinkoje neimpregnuotos tapačios medienos trijų komponentų pirolizė ir oksidacija baigiasi jau pasiekus ~500 °C.
3. Oro aplinkoje impregnuotos „BAK-1“ pušies ir ąžuolo medienos DTA kreivėje fiksuojama po 6 egzoefektus su maksimumais (atitinkamai pušies ir ąžuolo): ~160 °C ir ~170 °C, ~260 °C ir ~330 °C, ~340 °C ir ~460 °C, ~700 °C ir ~640 °C, ~740 °C ir ~670 °C, ~900 °C ir ~930 °C. Pirmieji 3 maksimumai siejami su hemiceliuliozės, celiuliozės ir lignino pirolize ir oksidacija, o kiti 2 (dupletų pobūdžio) – su tolesne lignino destrukcija ir antipireno sąveika formuojantis angliniam sluoksniui, vykstant anglies oksidacijai ir įrant angliniam sluoksniui. Paskutinis stebimas egzoefektas ro-

do tolesnę anglies oksidaciją, kuri visai arba nevisai sudega pasiekus 1000 °C.

4. Remiantis neimpregnuotos ir impregnuotos „BAK-1“ pušies ir ąžuolo medienos anglinės liekanos, gautos azoto arba oro aplinkoje kaitinant iki 400 °C, lūžio paviršiaus EDS tyrimais galima konstatuoti, kad skiriasi anglinės liekanos elementinė sudėtis priklausomai nuo medienos rūšies, panaudoto antipireno ir degimo terpės. Didesnės C/O santykio vertės azoto terpėje patvirtina elementinio deguonies nepriteklių bei toliau dominuojantį anglėjimo procesą. SEM analizė rodo, kad tokios anglinės liekanos, gautos azoto aplinkoje, lūžio paviršius yra šiurkštus – tai aiškinama elementinio deguonies išsiskyrimu. Tuo tarpu anglinės liekanos, gautos oro aplinkoje, lūžio paviršius yra lygus. Impregnuotos „BAK-1“ pušies ir ąžuolo medienos anglinės liekanos paviršiuose, nepriklausomai nuo degimo aplinkos, papildomai pastebimi kalio druskos, kuri antipirene yra bazinė, kristalai.
5. Terpės, sudarytos iš distiliuoto vandens ir skirtingą laiko tarpą kaitintos sutrintos neimpregnuotos spygliuočių medienos anglies, elektrinė talpa yra 100–1000 kartų mažesnė, o elektrinis laidumas 10–100 kartų mažesnis nei terpių, sudarytų iš distiliuoto vandens ir skirtingą laiko tarpą kaitintos antipireniniais tirpalais kalio karbonato pagrindu impregnuotos sutrintos spygliuočių medienos anglies. Tai leidžia nustatyti, ar sudegęs medinis pastatas dar prieš gaisrą buvo tinkamai impregnuotas antipireniniais tirpalais ar to nebuvo padaryta bei koks naudotas gesinimo būdas.
6. Sukurtas naujas, tikslesnis standartinio gaisro lokalinio poveikio temperatūros prognozavimo pagal trukmę metodas, kuris remiasi elektrinės talpos, elektrinio laidumo, šilumingumo, apanglėjimo gylio ir greičio matavimais.

---

## Literatūra ir šaltiniai

Agueda, A.; Pastor, E.; Planas, E. 2008. Different scales for studying the effectiveness of long-term forest fire retardants, *Progress in Energy and Combustion Science Journal* 34(6): 782–796.

Alongi J., Carletto R. A., Di Blasio A., Cuttica F., Carosio F., Bosco F., Malucelli G. 2013. Intrinsic intumescent-like flame retardant properties of DNA-treated cotton fabrics, *Carbohydrate Polymers* 96: 296–304.

Antczak, A.; Radomski, A.; Zawadzki, J. 2006. Benzene Substitution in Wood Analysis, Annals of Warsaw Agricultural University, *Forestry and Wood Technology* 58: 15–19.

Antczak, A.; Radomski, A.; Zawadzki, J. 2007. Determination of antioxidants in cellulose matrix, Annals of Warsaw University of Life Sciences, *Forestry and Wood Technology* 61: 15–19.

Babrauskas V. 2002. Ignition of wood: a review of the state of the art, *Interflam*, pp. 71–88.

Babrauskas, V. 2005. Charring rate of wood as a tool for fire Investigations, *Fire Safety Journal* 40: 528–554.

- Babrauskas, V. 2008. Heat Release Rates, *The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, 4th ed., National Fire Protection Assn., Quincy MA pp. 3–1 to 3–59.
- Baysal, E.; Altinok, M.; Colak, M.; Ozaki, S. K.; Toker, H. 2007. Fire resistance of Douglas fir (*Pseudotsuga menziesii*) treated with borates and natural extractives, *Bioresource Technology* 98(5): 1101–1105.
- Baysal, E. 2002. Determination of oxygen index levels of Scots Pine (*Pinus sylvestris* L.) impregnated with melamine formaldehyde–boron combinations, *Journal of Fire Sciences* 20(5): 373–389.
- Barth K., Worstorff H. 2000. Influence of different milking intervals on electrical conductivity before alveolar milk ejection in cows, *Milchwissenschaft* 55: 363–365.
- Bednarek, Z.; Griškevičius, M.; Šaučiuvėnas, G. 2009. Tensile, compressive and flexural strength reduction of timber in fire, *Engineering Structures and Technologies* 1(3): 148–156.
- Bergman R., Cai Z., Carll C. G., Clausen C. A., Dietenberger M. A., Falk R. H., Frihart C. R., Glass S. V., Hunt C. G., Ibach R. E., Kretschmann D. E., Rammer D. R., Ross R. J. 2010. Wood handbook–wood as an engineering material. *Forest Products Laboratory*, Madison, WI.
- Bolling, A. K.; Pagels, J.; Yttri, K. E.; Barregard, L.; Sallsten, G.; Schwarze, P. E.; Boman, C. 2009. Health effects of residential wood smoke particles: the importance of combustion conditions and physicochemical particle properties, *Particle and Fibre Toxicology* 6:29.
- Brenden, J. J. 1967. Effect of fire retardant and over salts on pyrolysis products of Ponderosa pine at 280 °C and 350 °C. US Forest Service Research Paper FPL 80, US Department of Agriculture.
- Brushlinsky, N. N.; Hall, J. R.; Sokolov, S. V.; Wagner P. 2008. World fire statistics. *CTIF International association of fire and rescue service*. 542 p.
- Cachim P. B., Franssen J. M. 2009. Comparison between the charring rate model and the conductive model of Eurocode 5, *Fire and Materials* 33(3): 129–143.
- Camino, G.; Costa, L. J. 1988. *Polymer Degradation and Stability*. 273 p.
- Camino, G.; Luda, M.P. in: Le Bras, M.; Camino, G.; Boubigot, S.; Delobel, R. (Eds.). 1998. Fire retardancy of polymers: the use of intumescence, *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge. p. 48–63.



- Carling O. 1990. Fire engineering design of timber structures, Report I 9004018, The Swedish Institute for Wood Technology. Research, Stockholm, Sweden.
- Chou C. S., Lin S. H., Wang C. I. 2009. Preparation and characterization of the intumescent fire retardant coating with a new flame retardant, *Advanced Powder Technology* 20(2): 169–176.
- Crompton T. R. 1989. Analysis of polymers: an introduction. Pergamon Press, Oxford, U.K.
- Čekanavičius, V.; Murauskas, G. *Statistika ir jos taikymai*. 2 d. Vilnius: TEV, 2004, 272 p.
- Daunoras, J.; Knyš, A. 2005. Skysčių specifinio elektrinio laidumo nustatymas ir jo kompensavimo sistema, *Elektronika ir elektrotechnika* 7(63): 44–48.
- Dietenberger M. 2002. Update for combustion properties of wood components, *Fire and Materials* 26(6): 255–267.
- Drysdale, D. 1998. *An introduction to fire dynamics*. Second Edition. John and sons, 447 p.
- Frangi, A.; Fontana, M. 2003. Charring rates and temperature profiles of wood sections, *Fire and Materials* 27(2): 91–102.
- Frey, A.; Tissari, J.; Saarnio, K. M.; Timonen, H.; Tolonen-Kivimäki, O.; Aurela, M.; Saarikoski, S. K.; Makkonen, U.; Hytönen, K.; Jokiniemi, J.; Salonen, R. O.; Hillamo, R. E. J. 2009. Chemical composition and mass size distribution of fine particulate matter emitted by a small masonry heater, *Bolean Environ Res* 14: 255–271.
- Friquin K. L. 2011. Material properties and external factors influencing the charring rate of solid wood and glue-laminated timber, *Fire and Materials* 35(5): 303–327.
- Fu, T. T.; Xiao, Q. M.; Chao, F. 2011. Investigation on combustion of fire retardant board under different N<sub>2</sub>–O<sub>2</sub> mixture gas atmospheres by using thermogravimetric analysis, *Construction and Building Materials* 25: 2076–2084.
- Galgano A., Di Blasi C., Ritondale S., Todisco A. 2014. Numerical simulation of the glowing combustion of moist wood by means of a front-based model, *Fire and Materials* 38(6): 639–658.
- Gao, M.; Zhu, K.; Sun, Y. J. 2004. Thermal degradation of wood treated with amino resins and amino resins modified with phosphate in nitrogen, *Journal of Fire Sciences* 22(6): 505–515.

Gašparovič, L.; Korenova, Z.; Jelemensky, L. 2010. Kinetic study of wood chips decomposition by TGA, *Chemical Papers* 64 (2): 174–181.

Gene Q. Blantocas; Philip Edward R. Mateum; Ross William M. Orille; Rafael Julius U. Ramos; Jonathan Lee C. Monasterial; Henry J. Ramos; Luis Ma. T. Bo. 2007. Inhibited flammability and surface inactivation of wood irradiated by low energy hydrogen ion showers (LEHIS), *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 259(2): 875–883.

Getto, H.; Ishihara, S. 1998. Functionally graded wood in fire endurance with basic nitrogen compounds and phosphoric acid, *Fire and materials* 22(2): 77–83.

Goodrich, T.; Nawaz, N.; Feih, S.; Lattimer, B. Y.; Mouritz, A. P. 2010. High-temperature mechanical properties and thermal recovery of balsa wood, *Journal of Wood Science* 56: 437–443.

*Gaisravietės apžiūra ir techninės gaisrų ekspertizės skyrimas*. LTEI metodinės rekomendacijos. Vilnius, 1994. 51 p.

Grigonis, M.; Mačiulaitis, R.; Praniauskas, V. 2012. Ageing of Fire Coatings, *International Review of Civil Engineering* 3(1): 71–78.

Gu, J.W.; Zhang, G.C.; Dong, S.L.; Zhang, Q.Y.; Kong J. 2007. Study on preparation and fire-retardant mechanism analysis of intumescent flame-retardant coatings, *Surface and Coatings Technology* 201(18): 7835–7841.

GTC/GT 5. *Gaisro kilimo vietos nustatymas medinių konstrukcijų pastatuose*. Priešgaisrinės apsaugos ir gelbėjimo departamento prie VRM Gaisrinių tyrimų centras. 2006.

Gurskienė, V.; Šlančiauskas, A. 2012. Acceleration of gasification of residual wood char by enhancing CO<sub>2</sub> gas generation, *Energetika* 58(4): 213–218.

Hagen, M.; Hereid, J.; Delichatsios, M. A.; Zhang, J.; Bakirtzis D. 2009. Flammability assessment of fire-retarded Nordic Spruce wood using thermogravimetric analyses and cone calorimetry, *Fire Safety Journal* 44: 1053–1066.

Hakkarainen T., Mikkola E., Ostman B., Tsantaridis L., Brumer H., Piispanen P. 2005. Innovative eco-efficient high fire performance wood products for demanding applications. VTT, Finland; SP Tratek, Sweden; KTH Biotechnology, Sweden, pp 1–47.

Hakkarainen T. 2002. Post-flashover fires in light and heavy timber construction compartments. *Journal of Fire Sciences* 20: 133–175.

- Hamann J., Gyodi P. 1999. Electrical conductivity in fraction-collected quarter milk samples with low somatic cell counts, *Milchwissensch* 54: 487–491.
- Hamann J., Gyodi P. 2000. Somatic cells and electrical conductivity in relation to milking frequency, *Milchwissensch* 55: 303–307.
- Hassan M. A., Kozlowski R., Obidzinski B. 2008. New Fire-Protective Intumescent Coatings for Wood, *Journal of Applied Polymer Science* 110(1): 83–90.
- Helsen, L.; Van den Bulck, E.; Mullens, S.; Mullens, J. 1999. Low-temperature pyrolysis of CCA-treated wood: thermogravimetric analysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 52: 65–86.
- Heskestad, G.; Delichatsios, M. A. 1989. Short Communication. Update: The Initial Convective Flow in Fire, *Fire Safety Journal* 15: 471–475.
- Heskestad, G. 2006. Heat of combustion in spreading wood crib fires with application to ceiling jets, *Fire Safety Journal* 41: 343–348.
- Hietaniemi, J. A. 2005. Probabilistic approach to wood charring rate. *VTT Building and Transport*. VTT working papers No. 31, 53 p.
- Hillerton J. E., Walton A. W. 1991. Identification of subclinical mastitis with a hand-held electrical conductivity meter, *Vet. Rec* 128: 513–515.
- Hirata T., Kawamoto S., Nishimoto T. 1991. Thermogravimetry of wood treated with water-insoluble retardants and a proposal for development of fire retardant wood materials, *Fire and Materials* 15(1): 27–36.
- Hull, T. R.; Paul, K. T. 2007. Bench-scale assessment of combustion toxicity – A critical analysis of current protocols, *Fire Safety Journal*, 42(5): 340–365.
- Jakimavičius, Č. 2003. *Medienotyra*. Kaunas: Technologija, 271 p.
- Janssens, M. L. 2004. Modeling of the thermal degradation of structural wood members exposed to fire, *Fire and Materials* 28(2–4): 199–207.
- Jaskolowski, W. 2001. *Szybkosc zwęglania i generacji ciepła podczas spalania drewna zabezpieczonego przeciwogniowo*, Poznań. 87 p.
- Jiang, J.; Li, J.; Hu, D.; Fan. 2010. Effect of nitrogen phosphorus flame retardants on thermal degradation of wood, *Construction and Building Materials* 24: 2633–2637.
- Jinxue, J.; Jianzhang, L.; Jing, H.; Dongbin, F. 2010. Effect of nitrogen phosphorus flame retardants on thermal degradation of wood, *Construction and Building Materials* 24: 2633–2637.

Juozaitienė, V.; Šlapkauskaitė, J.; Tušas, S.; Brazauskas, A.; Japertienė, R. 2010. Kintančio elektrinio pieno laidumo melžimo fazėse tyrimai ir ryšys su karvių produktyvumu ir somatinių ląstelių skaičiumi piene, *Veterinarija ir zootechnika* 51: 23-29.

Kandola, B. K., Horrocks, A. R., Price, D., Coleman, G.V. 1996. Flame retardant treatments of cellulose and their influence on the mechanism of cellulose pyrolysis, *Polymer Reviews* 36(4): 721–794.

Karpovič Z., Šukys R., Gudelis R. 2012. Toxicity research of smouldering and flaming pine timber treated with fire retardant solutions, *Journal of Civil Engineering and Management* 18(4): 600–608.

Keskin, H.; Atar, M.; Togay, A. 2008. Impacts of impregnation with Imersol-Aqua on the compression strength of some solid wood materials, *Construction and buildings materials* 22(7): 1402–1408.

Khattab M. A., El-Ashael A. A., Kandil S. H. 1999. Effect of contamination of cotton fabric with linseed oil on the activation energies of pyrolysis and oxidation of the fabric, *Fire and Materials* 23(3): 131–137.

Kim HS, Kim S, Kim HJ, Yang HS (2006) Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content, *Thermochim Acta* 451:181-188.

Knyš, A.; Daunoras, J.; Sadzevičius, J. 2002. Matavimo metodo informacinis modelis pieno užšalimo temperatūrai nustatyti, *Elektronika ir elektrotechnika* 6(41): 36–39.

Koufopoulos, C. A.; Mashio, G.; Lucchesi, A. 1989. Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass component, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 67: 75–84.

Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J. M., Dubois P. H. 2009. New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites, *Materials Science and Engineering R* 63:100–125.

Lebow, S. T.; Winandy, J. E. 1999. Effect of fire-retardant treatment on polywood pH and the relationship of pH to strength properties, *Wood Science and Technology* 33 (4): 285–298.

Lecomte, H. A.; Liggat, J. J. 2008. Commercial fire-retarded PET formulations e Relationship between thermal degradation behaviour and fire-retardant action, *Polymer Degradation and Stability* 93: 498–506.

Levan S. L., Winandy J. E. 1990. Effects of fire-retardant treatments on wood strength: A review, *Wood and Fiber Science* 22 (1): 113–131.

Liodakis, S.; Bakirtzis, D.; Lois, E.; Gakis, D. 2002. The effect of  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  on the spontaneous ignition properties of *Pinus halepensis* pine needles, *Fire Safety Journal* 37(5): 481–494.

Lipinskas, D. 2006. *Gaisro kilimo vietos nustatymas pagal medinių konstrukcijų apanglėjimą*. Daktaro disertacija. Vilniaus Gedimino technikos universitetas. Vilnius.

Lipinskas, D.; Mačiulaitis, R. 2005. Further opportunities for development of the method for fire origin prognosis, *Journal of Civil Engineering and Management* 11(4): 299–307.

Liu, Q.; Wang, S.; Wang, K.; Luo, Z.; Cen, K. 2009. Pyrolysis of wood species based on the compositional analysis, *Korean Journal of Chemical Engineering* 26(2): 548–553.

Lowden L. A., Hull T. R. 2013. Flammability behaviour of wood and a review of the methods for its reduction, *Fire Science Reviews* 2:4.

LST EN 1995-1-2:2005 *Eurokodas 5. Medinių konstrukcijų projektavimas*. 1–2 dalis. Bendrosios nuostatos. Konstrukcijų elgsenos ugnyje skaičiavimas. 73 p.

LST EN ISO 1716:2010 *Gaminių reakcijos į ugnį bandymai. Degimo šilumos (šilumingumo) nustatymas*. Europos standartizacijos komitetas. 42 p.

LST EN 1363-1:2000 *Atsparumo ugniai bandymai*. 1 dalis. Bendrieji reikalavimai. Europos standartizacijos komitetas. 29 p.

LST EN 13238:2010 *Statybinių gaminių reakcijos į ugnį bandymai*. Kondicionavimo procedūros ir bendrosios pagrindų atrankos taisyklės. Europos standartizacijos komitetas. 11 p.

LST EN 13823:2010 *Statybinių gaminių reakcijos į ugnį bandymai*. Statybiniai gaminiai, išskyrus grindų dangas, kuriuos veikia vieno degančio objekto šiluma. CEN. 97 p.

Lukošius, K. *Naujas vienpusis konstrukcijų kaitinimo metodas ir jo taikymas prognozuojant atitvarinių konstrukcijų atsparumą ugniai*. Daktaro disertacija. VGTU, Vilnius, 2004. 100 p.

Mačiulaitis, R.; Praniauskas, P. 2010. Fire tests on wood products subjected to different heat fluxes, *Journal of Civil Engineering and Management* 16(4): 484–490.

Mačiulaitis, R.; Praniauskas, P.; Yakovlev, G. 2013. Research into the fire properties of wood products most frequently used in construction, *Journal of Civil Engineering and Management* 19(4): 573–582.

- Mahltig, B.; Swaboda, C.; Roessler, A.; Bottcher, H. 2008. Functionalising wood by nanosol application, *Journal of Materials Chemistry* 18: 3180–3192.
- Martinėnas, B. 2004. *Eksperimento duomenų statistinė analizė*. Vilnius: Technika. 101 p.
- Mikkola E. 1990. Charring of wood, VTT Research Report 689, VTT Technical Research Centre of Finland. Espoo, Finland.
- Moore, R. D.; Richards, G.; Story, A. 2008. Electrical Conductivity as an Indicator of Water Chemistry and Hydrologic Process. *Watershed Management Bulletin* 11(2): 25–29.
- Monder, S.; Kozakiewicz, P.; Iwanek, E. 2009. The natural fire of selected species of exotic wood from Asia. *Annals of Warsaw University of Life Sciences – SGGW, Forestry and Wood Technology* 68: 93–98.
- Nagrodzka, M.; Maloziec, D. 2011. Impregnation of the wood by flame retardants, *Safety and fire technique* 3: 69–75.
- Nassar, M. M.; Fadali, O. A.; Khattab, M. A.; Ashour, E. 1999. Thermal studies on paper treated with flame-retardant, *Fire and Materials* 23(3): 125–129.
- Njankouo, J. M.; Dotreppe, J. C.; Franssen, J. M. 2004. Experimental study of the charring rate of tropical hardwoods, *Fire and Materials* 28(1): 15–24.
- Otero, M.; Gomez, X.; Garcia, A. I.; Moran, A. 2007. Effects of sewage sludge blending on the coal combustion: A thermogravimetric assessment, *Chemosphere* 69: 1740–1750.
- Östman B., Voss A., Hughes A., Hovde P. J., Grexa O. 2001. Durability of fire retardant treated wood at humid and exterior conditions. Review of literature, *Fire and Materials* 25(3): 95–104.
- Pabelina K. G., Lumban C. O., Ramos H. J. 2012. Plasma impregnation of wood with fire retardants, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 272:365–369.
- Pandey, K.K. 1999. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy, *Journal of Applied Polymer Science* 71(12): 1969–1975.
- Pawlowski, K. H.; Schartel, B. 2008. Flame retardancy mechanisms of aryl phosphates in combination with boehmite in bisphenol A polycarbonate acrylonitrile-butadienestyrene blends, *Polymer Degradation and Stability* 93: 657–667.

- Pereyra A. M.; Giudice C. A. 2009. Flame-retardant impregnants for woods based on alkaline silicates, *Fire Safety Journal* 44(4): 497–503.
- Polka, M. 2008. The influence of flame retardant additives on fire properties of epoxy materials, *Journal of Civil Engineering and Management* 14(1): 45–48.
- Preston, C. M.; Trofymow, J. A.; Niu, J.; Fyfe, C. A. 1998. CPMAS <sup>13</sup>C NMR spectroscopy and chemical analysis of coarse woody debris in coastal forests of Vancouver Island, *Forest Ecology and Management* 111(1): 51–68.
- Reina J., Velo E., Puigjaner L. 1998. Thermogravimetric study of the pyrolysis of waste wood, *Thermochimica Acta* 320: 161–167.
- Richardson, L. R., Batista, M. 2001. Fire resistance of timber decking for heavy timber construction, *Fire and Materials* 25(1): 21–29.
- Roberts, A. F. 1970. A review of kinetic data for the pyrolysis of wood and related substances, *Combustion and flame* 14: 261–272.
- Rosenthal, M.; Bues, C. T. 2010. Longitudinal penetration of silicon dioxide nanosols in wood of *Pinus sylvestris*, *European Journal of Wood and Wood Products* 68: 363–366.
- Sakalauskas, V. *Statistika su Statistica*. Vilnius: Margi raštai, 1998. 229 p.
- Schartel B., Hull T. R. 2007. Development of fire-retarded materials—interpretation of cone calorimeter data, *Fire and Materials* 31(5): 327–354.
- Sellman, L. G.; Östman, B.; Back, E. 1974. *Physical and thermal data for some inorganic fire retardant chemicals*. Stockholm: Swedish Institute for Wood Research. 132 p.
- Shen, D. K.; Gu, S.; Luo, K. H.; Bridgwater, A. V.; Fang, M. X. 2009. Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment, *Fuel*, 88: 1024–1030.
- Silcock, G. W.; Shields, T. J. 2001. Relating char depth to fire severity conditions, *Fire and Materials* 25(1): 9–11.
- Stevens, R.; Daan, S.; Bezemer, R.; Kranenbarg, A. 2006. The structure – activity relationship of fire retardant phosphorus compounds in wood, *Polymer Degradation and Stability*: 832–841.
- Su, W. Y.; Subyakto, H. T.; Imamura, Y.; Ishihara, S. 1997. Improvement of the fire retardancy of standboard by surface treatment with melamine and boric or phosphoric acids, *Mokuzai Gakkaishi* 43(1): 75–81.

Subyakto, K. T.; Hata, T.; Ishihara, S.; Kawai, S.; Getto, H. 1998. Improving fire retardancy of fast growing wood by coating with fire retardant and surface densification, *Fire and Materials* 22(5): 207–212.

Šniuolis, R. 2004. *Inžinerinės medžiagos*. Šiauliai: Lucilijus, 255 p.

Taghiyari, H. R. 2011. Study on the effect of nano-silver impregnation on mechanical properties of heat-treated *Populus nigra*, *Wood Science and Technology* 45 (2): 399–404.

Thunman H., Leckner B. 2002. Thermal conductivity of wood—models for different stages of combustion, *Biomass and Bioenergy* 23: 47–54.

Turner, I.; Rousset, P.; Remond, R.; Perre, P. 2010. An experimental and theoretical investigation of the thermal treatment of wood (*Fagus sylvatica* L.) in the range 200–260 °C, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 53: 715–725.

Tran H. C., White R. H. 1992. Burning rate of solid wood measured in a heat release rate calorimeter, *Fire and Materials* 16(4): 197–206.

Varol M., Atimtay A. T., Bay B., Olgun H. 2010. Investigation of co-combustion characteristics of low quality lignite coals and biomass with thermogravimetric analysis, *Thermochimica Acta* 510: 195–201.

Wang C., Wang F., Yang Q., Liang R. 2009. Thermogravimetric studies of the behavior of wheat straw with added coal during combustion, *Biomass and Bioenergy* 33: 50–56.

Wu Q., Qu B. 2001. Synergistic effects of silicotungstic acid on intumescent flameretardant polypropylene, *Polymer Degradation and Stability* 74(2): 225–261.

Yang H, Yan R, Chen H, Zheng C, Lee D, Liang DT (2006) In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin, *Energy Fuels* 20:388-393.

Yorulmaz, S. Y.; Atimtay, A. T. 2009. Investigation of combustion kinetics of treated and untreated waste wood samples with thermogravimetric analysis, *Fuel Processing Technology* 90: 939–946.

Zhaosheng, Y.; Xiaoqian, M.; Ao, L. 2009. Thermogravimetric analysis of rice and wheat straw catalytic combustion in air- and oxygen-enriched atmospheres, *Energy Conversion and Management* 50: 561–566.

Кнунянц, ИЛ.; Вонский, Е. В.; Гусев, А. А.; Жаворонков, Н. М.; Золотов, Ю. А.; Кабанов, В. А.; Калечиц, И. В.; Колотыркин, Я. М.; Костандов, Л. А.;



Малюсов, В. А.; Спирин, А. С.; Талбозе, В. Л.; Эмануэль, Н. М. Ягодин, Г. А. 2000. *Химия. Большой энциклопедический словарь*. Москва. 792 с.

Гороновский, И. Т.; Назаренко, Ю. П.; Некряч, Е. Ф. 1974. *Краткий справочник по хими*. Киев: Наукова думка. 992 с.

Смирнов, К. П.; Чешко, И.Д.; Егоров, Б.С.; Толстых, В.И. 1986. *Комплексная методика определения очага пожара*. Ленинград: ВНИИПО, 114 с.

Таубкин, С.И. 1999. *Пожар и взрыв, особенности их экспертизы*. Москва: ВНИИПО, 600 с.

Федотов, А. И.; Мегорский, Б. В. *Пожарно – техническая экспертиза*. Москва: Издательство литературы по строительству, 1978. 210 с.

Полубояринов, О. И. 1976. *Плотность древесины*. Москва: Лесная промышленность, 160 с.



---

## Autoriaus mokslinių publikacijų disertacijos tema sąrašas

### **Straipsniai recenzuojamuose mokslo žurnaluose**

Mačiulaitis, R.; Jefimovas, A.; Zdanevičius, P. 2012. Research of natural wood combustion and charring processes, *Journal of Civil Engineering and Management* 8(5): 631–641 (Thomson ISI Web of Science).

Mačiulaitis, R.; Jefimovas, A.; Sikarskas, D. 2013. Research of Charring and Resulting Char in Natural and Treated Timber, *International Review of Civil Engineering* 4(4): 155–161 (Index Copernicus).

Jefimovas A., Mačiulaitis R. 2014. Research of pyrolytic charring mechanism in natural and fire retardant treated pine wood. *International Review of Civil Engineering*, 5(6): 176–181 (Index Copernicus).

Mačiulaitis R., Jefimovas A., Lipinskas D. 2015. Research of Electrical Capacitance and Electrical Conductivity of Char Resulting from Natural and Treated Wood, *Journal of Civil Engineering and Management*, 21(1): 11–20 (Thomson ISI Web of Science).

**Straipsniai kituose leidiniuose**

Jefimovas A. 2011. Medienos degimo ir anglėjimo ypatumai, iš 14-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“ 2011 metų teminės konferencijos „Statyba“ straipsnių rinkinys, 1–5.

---

# Summary in English

## Introduction

### Formulation of the problem

The structures (walls, beams, columns, floor finishing, etc.) in small height buildings are often made of wood. In case of fire in buildings of this type, the most noticeable feature of combustion is charring of timber structures. This characteristic is important in identifying the cause of the fire, therefore it is essential to relate charring of timber structures with certain significant effects of the fire, such as its duration or temperature. The dynamics of fire development is determined by various factors which make it difficult to determine combustion duration and the maximum temperature of the fire, and are of particular importance. Furthermore, the charring mechanism depending on the fire conditions which affects accuracy of the fire cause identification has been studied insufficiently. In addition to that, it is important to identify the fire causes in such sites in the shortest possible time.

### Relevance of the thesis

Quite a number of scientific investigations are currently taking place with natural and fire retarder treated wood where the main attention is focused on creation of fire retarders and study of their efficiency. However, little attention is paid to find out characteristics of wood combustion and charring processes under different environmental conditions and determining extinguishing efficiency of burning wood. These factors also

affect accuracy of fire cause identification and rate of its liquidation which would reduce losses incurred.

### **The object of research**

The object of research is the process of pyrolytic charring of timber and its peculiarities.

### **The aim of the thesis**

The main aim of the thesis is to study the combustion and charring mechanism in untreated and fire retarder treated wood depending on the environmental medium and extinguishing conditions.

### **The objectives of the thesis**

To achieve the aim of the thesis the following tasks are to be solved:

1. To perform research of pyrolytic charring and combustion in different species of wood by applying physical, physical-chemical and chemical test methods.
2. To determine the effect of fire retarders on pyrolytic charring of wood.
3. To determine the effect of fire conditions on pyrolytic charring of wood.
4. To evaluate and define more exactly the pyrolytic charring mechanism for different species of timber.
5. Based on the obtained results to create a new method for the temperature prediction in a standard fire depending on its duration for the buildings with timber structures.

### **The research methodology**

Standard and non-standard test methods were used for research purposes. For research of treated with fire retardants and natural timber charring and combustion characteristics in different environmental conditions were used thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), one-side heating of structures, combustion heat (calorific value) and moisture content methods. For qualitative determination of the use of fire retardants, electrical conductivity and electrical capacitance test methods were used.

### **Scientific novelty of the thesis**

The work shows that not only species of wood, moisture content, treatment with fire retardant solutions but also the medium of combustion, charring and ways of extinguishing affect the mechanism of wood combustion and charring. Taking into consideration all mentioned factors the complex mechanism of wood combustion and charring has been defined more exactly.

For the first time was created a reliable method, which allows by means of experiments on charred timber to check and evaluate treatment of timber structures with fire retardant.

To identify the fire source and causes in buildings with timber structures more accurately, a new method for the temperature prediction in a standard fire based on its duration was created.

## Practical value of research findings

The method for evaluation of timber structure treatment with fire retardant solutions was created, which allows on the basis of the taken samples of timber structures to determine whether they had actually been treated with fire retardant solution and whether the used consumption of the fire retardant solution had been correct and efficient.

The research results can be used in determining the reaction-to-fire class of timber structures and identifying the fire source more accurately with the help of the new method for the temperature prediction in a standard fire based on its duration.

## Defended statements

1. The mechanism of pyrolytic charring of timber depends not only on the species of wood, its treatment with different fire retardant solutions, but also on the medium and ways of extinguishing.
2. A new method allows to predict the temperature of localised effect in a standard fire according to electrical capacity, electrical capacitance, calorific value, depth and rate of charring.

## Approval of the research findings

Two scientific papers on the topic of the thesis have been published in the peer-reviewed periodic scientific journals included in the data base Thomson ISI Web of Science of the Institute of Scientific Information. Two articles have been published in the abstracted publications in the international data base Index Copernicus, and one article – in the peer-reviewed material of the Republican Conference.

Results of the research of this dissertation were published in seven scientific conferences which took part in Lithuania and abroad:

- Conference of Young Scientists “*Lithuania without science – Lithuania without future*”, Vilnius 2011, 2012, 2013.
- Republican conference “*Materials Science*” Kaunas 2012, 2013.
- International conference “*International Scientific Conference of Riga Technical University*”, Riga 2013, 2014.

## Structure of the dissertation

Dissertation consists of introduction, three chapters and a summary. The work consists of 96 pages excluding summary in English and annexes, with 29 numbered formulas, 45 figures and 12 tables. There are usages of the 128 references in the dissertation.

# 1. Literature analysis of the wood charring and combustion processes

Wood is a material used in many areas of engineering and technology. It is used for manufacturing of building structures and items, furniture, its parts, chipboards, plywood, flitch, paper, cardboard, etc. The structural composition of wood depends on its botanic

origin, growing conditions, species, age of a tree and other factors. The prevailing proportion of its components is as follows: 50 % of cellulose, 25 % of hemicellulose and 25 % of lignin. The chemical compounds present in the composition of wood are of various chemical structure and different degree of thermal resistance. Referring to the research data obtained by various authors, thermal decomposition of wood components takes place at different temperatures, however both different combustion media and different species of wood are also used.

As a rule, combustibility of timber structures is reduced by treating them with fire retardant solutions. Performance of fire retardant solutions vary, however in all cases the aim is to increase time to ignition, reduce the rate of heat release in the process of combustion and reduce the surface flame spread.

The thermogravimetric analysis is used for research of thermal decomposition and combustion mechanism, its kinetics and char formation in natural, fire retardant treated timber and its products in different media thus simulating the conditions that might occur in case of fire.

There is information available in the literature that some authors have performed the thermogravimetric analysis of wood treated with fire retarders in the nitrogen medium and some authors – in the air medium. In addition to that, the analysis of treated wood sawdust board has been performed in various media. However, there has been lack of information on either the thermogravimetric analysis or pyrolytic charring in the same species of natural wood and wood treated with the same fire retardant solutions in different media. There has also been no enough data found on what effect different ways of extinguishing have on properties of resulting char and on possibilities to check whether the charred timber structures had been treated with fire retardant solutions.

## 2. Review of used materials and testing methods

For experiments natural and treated softwood (pine, fir) and hardwood (aspen, oak) were used. The wood specimens were treated with the fire retardant solutions *BAK-1* and *Flamasepas-2* as well as antiseptics *Asepas*, *Asepas-1*, *Asepas-2* and *Asepas-3* in different consumption.

The specimens of natural and treated wood, 210 mm in height and 150 mm in width (the thickness varied from 47 mm to 59 mm), were exposed to heating in a one-sided structure heating chamber based on the standard temperature and time curve (LST EN 1363–1:2000) for a specific chosen period of time and extinguished using water or covering with a blanket, and char up to 5 mm in depth formed during these tests were used for further research.

The calorific value of wood and carbon residue was determined using the calorimetric bomb method.

The thermographic analysis was performed using the thermogravimetric analyser *Linseis STA PT-1600*. For the thermogravimetric tests approx. 10 mg pieces of natural wood and wood treated with *BAK-1* were used.

The scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (of chemical composition, EDS) were performed with the carbon residue from natural and



treated pine wood. The research was performed using the scanning electron microscope *JEOL JSM-7600F* with the EDS microanalysis system *Oxford INCA Energy X-Max20*, having resolution of 1.5 nm, magnification from 25 to 1000000x. During the tests voltage of 2.0 kV, 4.0 kV and 10 kV was used, the surface of test specimen was coated with gold, 1000x magnification was used.

For determination of electrical capacitance the equipment consisting of the electrical capacitance metering device, *CLR meter E7-13*, which was connected to the stainless steel electrodes with thickness of 1 mm, width of 12 mm, height of 30 mm using copper wires, was used. The distance between the electrodes was 24 mm, operating frequency of the device was 1000 Hz, and for determination of electrical conductivity the multi-purpose metre *Hanna HI4521* was used. Electrical capacitance of the medium (compound) composed of distilled water and dispersed (ground) char particles or wood shavings (their diameter not exceeding 250 µm), poured into a glass vessel with a diameter of 36 mm and depth of 58 mm was measured. The compound was composed of 50 g of distilled water and 0.1 g of dispersed test substance.

### 3. Research of pyrolytic charring in timber

To study the mechanism of pyrolytic charring of wood the thermogravimetric (TG) and differential thermal analyses (DTA) were performed with natural and fire retarder treated softwood (pine) and hardwood (oak) in different gas media (nitrogen and air) in order to simulate the conditions of the actual fire. So far it has not been either investigated how the mechanism of pyrolysis, charring and oxidation for the same species of wood changes or defined more accurately what the actual protective performance mechanism of fire retarders certified in Lithuania is in different media.

The thermogravimetric analysis was performed with natural and fire retardant solution (*BAK-I*) treated pine and oak wood. The thermogravimetric analysis was performed in different gas media: nitrogen and air. The summary of research results is presented in Table S1.

**Table S1.** Summary of thermogravimetric research results

Wood (media)	Maximum temperature, °C/ Mass loss, %					
	I stage	II stage	III stage	IV stage	V stage	VI stage
Pine (nitrogen)	170/7	300/49	430/20	810/4	930/3	-
Pine (air)	330/65	457/18	474/6	-		-
Oak (nitrogen)	180/2	300/44	420/25	827/2	928/2	-
Oak (air)	331/55	487/32	493/3	-	-	-
Pine <i>BAK-I</i> (nitrogen)	160/10	190/5	300/36	690/5	800/4	850/6
Pine <i>BAK-I</i> (air)	160/14	260/30	340/13	700/10	740/9	900/3
Oak <i>BAK-I</i> (air)	170/9	330/39	460/12	640/12	670/8	930/2

Pyrolysis of pine wood in the nitrogen medium takes place in stages. The exo-effect in the first stage occurs in the temperature range of 85–230 °C (max ~170 °C). It is like-

ly that at that time pyrolysis and decomposition of hemicellulose take place. The mass loss in this stage amounts to ~7 %.

The second exothermal effect in the process of pyrolysis occurs in the temperature range of 230–361 °C (max ~300 °C). In this stage the mass loss is immediate and amounts to ~49 %. It means both formation of major amount of volatile gases, and prevailing decomposition and combustion of cellulose.

The third exothermal effect and at the same time the pyrolysis stage occurred after the temperature exceeded 361 °C and ended at the temperature of approx. 710 °C. Its maximum was at ~430 °C. The process was much slower compared to that in the second stage and at that time gasification and oxidation reactions of lignin prevailed. The mass loss in this stage amounts to ~20 %.

Later two more obvious exo-effects with maximums at ~810 °C and ~930 °C occurred. They could be explained by combustion of carbon itself and its dioxide. Incidentally, the mass loss in these stages amounted to ~7 %. The total mass loss amounted to ~89 %.

Gasification and combustion of pine wood in the air medium also take place in stages. The first exothermal effect in the process of pyrolysis and oxidation of hemicellulose occurs in the temperature range of 84–405 °C (max ~330 °C). It should be emphasized that behaviour of the DTA curve in the first stage also differs from the similar one in the nitrogen medium. The mass loss in this stage amounts to ~65 % of the total mass of the specimen. It is the most violent loss of the mass, which significantly differs from the result obtained in the nitrogen gas.

The second exothermal effect in the process of pyrolysis occurs in the temperature range of 405–470 °C (max ~457 °C). The mass is lost rather quickly and the mass loss in this stage amounts to ~18 %.

The third exothermal effect in the process of decomposition and combustion of lignin occurs in the temperature range of 470–500 °C (max ~474 °C). The mass loss in this stage amounts to ~6 %.

The character of the curve in the latter two stages significantly differs from the similar one in the nitrogen medium. Furthermore, the results show that in the temperature range of 500–1000 °C no more processes practically take place. The total mass loss amounts to ~94 %.

Pyrolysis of pine wood treated with the fire retarder *BAK-I* in the nitrogen medium also takes place in stages. The exo-effect in the first stage occurs in the temperature range of 105–170 °C (max ~160 °C). It is likely that at that time pyrolysis and decomposition of hemicellulose take place. The mass loss in this stage amounts to ~10 %.

The second exothermal effect in the process of pyrolysis occurs in the temperature range of 170–210 °C (max ~190 °C). Decomposition and combustion of cellulose prevail in this stage. The mass loss in this stage amounts to ~5 %.

The third exothermal effect and at the same time the pyrolysis stage occurs when the temperature exceeds 210 °C and ends at the temperature of approx. 460 °C. Its maximum is at ~300 °C. The process is much faster compared to the second stage with prevailing gasification and oxidation reactions in lignin. The mass loss in this stage amounts to ~36 %.

Later three more exo-effects occurred in the temperature range from 460 to 920 °C with corresponding maximums at the temperature of ~690 °C, ~800 °C and ~850 °C. This again can be explained by continuing degradation of another fraction in lignin and also reactions taking place between carbon, its monoxide and even water vapour. The total mass loss attributable to these three effects amounts to ~14 %. The total loss of mass amounted to ~92 %.

Gasification and combustion of pine wood treated with the fire retarder *BAK-I* in the air environment also take place in stages. The first exothermal effect in the process of pyrolysis and oxidation of hemicellulose occurs in the temperature range of 120–210 °C (max ~160 °C). The mass loss in this stage amounts to ~14 % of the total mass of the specimen.

The second exothermal effect occurs in the temperature range of 210–300 °C (max ~260 °C). In this stage the mass loss is immediate and amounts to ~30 %. It means both formation of major amount of volatile gases, and prevailing decomposition and combustion of cellulose.

The third exothermal effect in the process of decomposition and combustion of lignin occurs in the temperature range of 300–510 °C (max ~340 °C). The mass loss in this stage amounts to ~13 %.

Later (from 510 to 880 °C) two more exo-effects with maximums at ~700 °C and ~740 °C occur, which can be treated as a duplet. The flash effect could be explained by decomposition of the foamed char film itself and combustion of carbon dioxide. The total mass loss amounts to ~19 %.

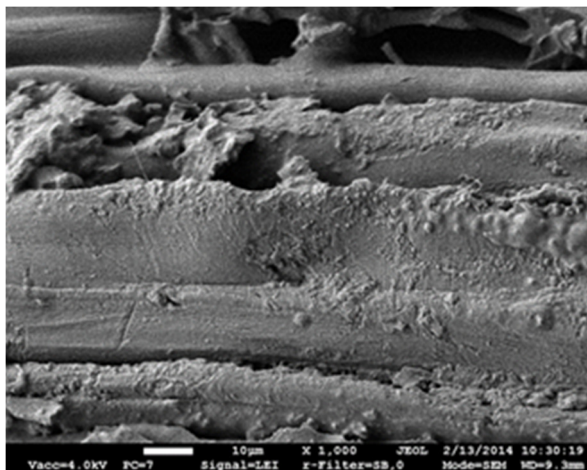
Later on one more exo-effect occurs with its maximum at ~900 °C, which ends at the temperature of 960 °C. It is likely that this exo-effect can be explained by the prevailing oxidation in the char. The mass loss in this stage amounts to ~3 %. The total mass loss amounted to ~86 %.

3 exo-effects with maximums at the temperature of ~330 °C, ~457 °C and ~474 °C are recorded in the DTA curve of natural pine wood in the air environment, whereas in the DTA curve of pine wood treated with *BAK-I* in the same media there are 6 exo-effects recorded with maximums at ~160 °C, ~260 °C, ~340 °C, ~700 °C, ~740 °C and ~900 °C. It can be seen from these results that the pyrolysis and destruction processes of treated pine wood essentially differ from those of natural wood. Having reached the temperature of ~500 °C, natural pine wood actually burns completely: the total mass loss is as high as ~94 %. Whereas pyrolysis and oxidation of treated pine wood continues up to 1000 °C, and the total mass loss amounts to 86 %.

In the nitrogen medium in the DTA curve there are 5 exo-effects recorded for natural pine wood and 6 exo-effects recorded for wood treated with *BAK-I*, which again differ from the processes taking place in the air medium. The maximums of the first three exo-effects (at lower temperatures) of treated pine wood occur at the temperature of ~160 °C, ~190 °C and ~300 °C, and those of natural pine wood – at ~170 °C, ~300 °C and ~430 °C. After the first three exo-effects the mass loss in case of treated pine wood amounts to ~51 %, and of natural pine wood – ~62 %. The total mass loss was as high as ~89 % in case of natural pine wood and ~92 % in case of treated pine wood.

Pyrolysis of natural and treated with *BAK-I* oak wood takes place in a similar manner as pyrolysis of natural and treated pine wood in the same media.

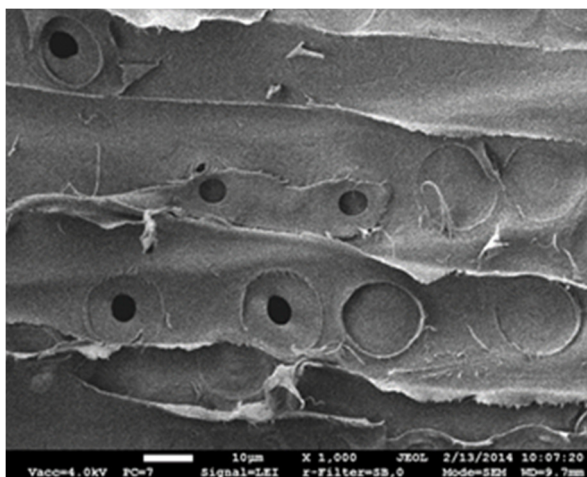
Figures S1 and S2 show microscopic pictures of the fracture surface in char resulting from natural pine wood produced by heating it to 400 °C in the nitrogen or air medium.



**Fig. S1.** Char from natural pine wood produced in nitrogen medium

The surface of char resulting from natural pine wood (Fig. S1) burnt in the nitrogen medium exhibits protrusions, irregularities, which are likely to have formed in the process of pyrolysis and decomposition by eliminating molecular oxygen from wood.

Whereas the surface of char resulting from natural pine wood (Fig. S2) burnt in the air environment is relatively homogeneous, clean and free of cracks.



**Fig. S2.** Char from natural pine wood produced in air medium

The typical chemical composition of carbon residue resulting from natural and treated with *BAK-I* pine wood produced by heating to 400 °C in the nitrogen or air media is presented in Table S2. As it can be seen from the data in the table, in all cases the amount of carbon makes the largest part, the amount of oxygen is smaller and the amount of other elements is still smaller.

The amount of carbon is relatively the biggest in the carbon residue resulting from natural pine wood produced in the nitrogen medium – 77.9 %, its amount is lower in the carbon residue resulting from natural pine wood, however produced in the air medium – 73.3 %. The amount of carbon is still smaller in the carbon residue resulting from pine wood treated with *BAK-I* produced in the nitrogen medium – 50.8 %, and the smallest amount – 50.2 % – is in the carbon residue resulting from pine wood treated with *BAK-I* produced in the air medium. The largest amount of oxygen is in the carbon residue resulting from pine wood treated with *BAK-I* produced in the air medium – 36.4 %, and the smallest amount is in the carbon residue resulting from natural pine wood produced in the nitrogen medium – 20.4 %. The residue of natural pine wood produced in the air media has 22.9 % of oxygen, and the residue of pine wood treated with *BAK-I* produced in the nitrogen media has 33.6 % of oxygen. Furthermore, irrespective of combustion conditions and treatment there are small amounts of sodium – 0.3–0.9 % and calcium – 0.3–1.8 % present in the carbon residue of all species of wood, whereas the amount of potassium in the carbon residue produced from natural wood is 0.5–1.1 % and in the residue produced from treated wood it is 11.2–14.3 %. In addition to that, the residue resulting from oak wood has 1.2–1.8 % of nitrogen present. However, the amount of oxygen in the carbon residue resulting from both, natural and treated pine and oak wood, produced in the nitrogen medium is relatively smaller compared to the residue produced in the air medium. And referring to the amount of element carbon, everything is vice versa.

Furthermore, in the carbon residue resulting from pine and oak wood treated with *BAK-I* there are much larger amounts of element potassium – from 11.2 % to 14.3 %, compared to those in the carbon residue resulting from natural pine or oak wood – from 0.5 to 1.1 %. This confirms that fire retardant is composed of a potassium compound.

**Table S2.** Prevailing chemical composition of char resulting from natural and treated wood

Wood (media)	Elements					
	C	O	Na	K	Ca	N
Pine (nitrogen)	77.9	20.4	0.4	0.5	0.8	-
Pine (air)	73.3	22.9	0.9	1.1	1.8	-
Oak (nitrogen)	71.4	24.1	0.6	1.0	1.6	1.3
Oak (air)	69.1	26.8	0.4	0.6	1.3	1.8
Pine <i>BAK-I</i> (nitrogen)	50.8	33.6	0.3	14.3	1.0	-
Pine <i>BAK-I</i> (air)	50.2	36.4	0.7	12.1	0.6	-
Oak <i>BAK-I</i> (nitrogen)	59.9	25.9	0.5	12.2	0.3	1.2
Oak <i>BAK-I</i> (air)	58.5	27.6	0.7	11.2	0.4	1.6

The method of calorimetric bomb is applied to evaluate the quality of timber structure treatment with fire retardant solutions, however there are no methods created to

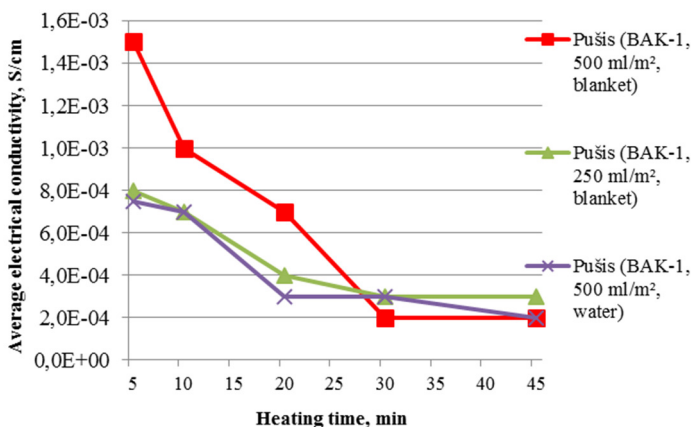
determine whether or not the charred timber structure has been treated with fire retardant solutions before the fire. After the fire it is important to determine whether the timber structure has been treated with fire retarders because this affects accuracy of the fire source identification as the charring rate of natural and treated wood is different. For that purpose we applied the methods of electrical capacitance and electrical conductivity measuring.

As it can be seen from Fig. S3, after 5 minutes of heating the observed maximal electrical conductivity value was recorded for medium 3 –  $1.5 \cdot 10^{-3}$  S/cm, and for the identical compound extinguished with water (medium 5) –  $7.5 \cdot 10^{-4}$  S/cm, however, the average electrical conductivity for the compound from pine wood treated with  $250 \text{ ml/m}^2$  and extinguished with a fire blanket (medium 4) was equal to  $8.0 \cdot 10^{-4}$  S/cm.

After 10 minutes of heating the maximal value of electrical conductivity was recorded for medium 3 as after 5 minutes of heating and equalled  $1.0 \cdot 10^{-3}$  S/cm, and electrical conductivity for media 4 and 5 was identical and equalled  $7.0 \cdot 10^{-4}$  S/cm.

After 20 minutes of heating the maximal value of electrical conductivity was again recorded for medium 3 and was equal to  $7.0 \cdot 10^{-4}$  S/cm. However, for the identical compound composed of pine wood treated with  $250 \text{ ml/m}^2$  and extinguished with a fire blanket (medium 4), it was equal to  $4.0 \cdot 10^{-4}$  S/cm, and for the compound composed from pine wood treated with  $500 \text{ ml/m}^2$  and extinguished with water (medium 5), it was equal to  $3.0 \cdot 10^{-4}$  S/cm.

When pine wood treated with *BAK-I* was heated for 30 and 45 minutes, irrespective of fire retarder consumption and extinguishing method (media 3, 4 and 5), the difference in the electrical conductivity values was insignificant and the values varied from  $2.0 \cdot 10^{-4}$  S/cm to  $3.0 \cdot 10^{-4}$  S/cm.



**Fig. S3.** Dependency of actual electrical conductivity on heating time for media composed from distilled water and dispersed char derived from *BAK-I* treated pine extinguished with a fire blanket or water

However, electrical conductivity in case of heated natural pine wood char dispersed in water (media 1 and 2) compared to that of treated with fire retardant solution *BAK-I*

(media 3, 4 and 5), was by 10-100 times lower irrespective of the fire retarder consumption or extinguishing method.

The values of the charring rate for the wood specimens are presented in Figure S4. The lowest charring rate is characteristic to the oak specimens. The exception is oak specimens where after 10 minutes of heating the charring rate is slightly lower than that after 5 minutes, which can be explained by bigger variation of density. If heated for 20 minutes, the charring rate significantly increases and reaches 0.35 mm/min. If heated for 30 and 45 minutes the difference in the charring rate is just 0.1, after 30 min. – 0.43 mm/min. and after 45 min. – 0.44 mm/min.

The charring rate of aspen specimens as well as of pine and fir ones is higher than of oak. If heated for 5 minutes, the charring rate of aspen and pine is 0.33 mm/min. and that of fir is 0.27 mm/min. After 10 minutes of heating in contradistinction of oak wood (0.17 mm/min.), the charring rate of aspen (0.47 mm/min.), fir (0.14 mm/min.) and pine (0.50 mm/min.) wood increases obviously. If heated for 20, 30 and 45 minutes, the difference in the charring rates is not big: aspen – 0.70–0.76 mm/min., pine – 0.73–0.74–0.76 mm/min., fir – 0.67–0.72–0.77 mm/min. respectively.

If heated for 5 minutes, the charring rate of fir treated with *BAK-1* and *Flamasepas-2* is the same as for natural oak and is equal to 0.2 mm/min., after 10 minutes of heating the rate increases obviously – 0.55 mm/min and 0.60 mm/min., after 20 minutes – 0.78 mm/min. and 0.73 mm/min., and after heating for 30 and 45 minutes the charring rate is the same, however smaller than that after 20 minutes – 0.62 mm/min. and 0.67 mm/min.

A new staging method has been created where initially the fact of treatment or non-treatment of carbon residue with fire retarders is established and at the end by means of selecting the appropriate predicting equation the residue temperature in a standard fire is evaluated based on its duration for the purposes of more accurate identification of the fire source.

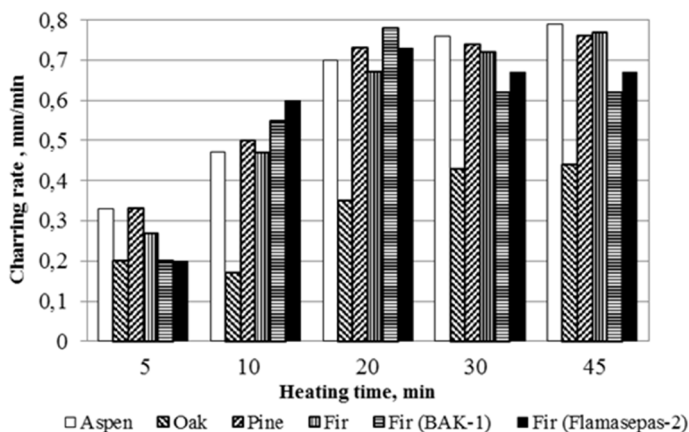


Fig. S4. Average values of charring rates for wood samples

After processing the research results equations S1–S4 were derived to predict time of localised charring based on the standard fire curve. The prediction equations are distinguished for untreated carbon residue (S1, S2) and treated carbon residue (S3, S4) to be formed in the process of pyrolysis.

To predict the time of localised pyrolytic charring in a standard fire the following equations were provided for untreated wood:

$$t = (0.4014 - 9.0834C + 9.5814J + 0.2718PCS + 1.3006H - 10.8459\beta) (t \leq 22.0) + (-12.4963 - 1.6268C - 7.0775J + 1.4117PCS + 1.4485H - 50.1023\beta) (t > 22.0) \quad (S1)$$

$$t = (3.5657 + 22.2559J + 1.1254H) (t \leq 22.0) + (4.3801 - 48.8981J + 1.2565H) (t > 22.0) \quad (S2)$$

To predict the time of localised pyrolytic charring in a standard fire the following equations were provided for treated wood:

$$t = (6.9628 - 0.0408C - 2.1147J + 0.1763PCS + 1.3405H - 14.0165\beta) (t \leq 22.0) + (37.7544 - 0.5757C - 1.3221J + 0.0389PCS + 1.3894H - 51.7520\beta) (t > 22.0) \quad (S3)$$

$$t = (7.8059 - 3.4445J + 0.9487H) (t \leq 22.0) + (22.2286 - 12.9190J + 0.7255H) (t > 22.0) \quad (S4)$$

where  $t$  – predicted time of localised pyrolytic charring, min;  $C$  – electrical capacitance, nF/cm;  $J$  – electrical conductivity, mS/cm;  $PCS$  – calorific value, MJ/kg;  $H$  – charring thickness, mm;  $\beta$  – charring rate, mm/min.

The equations S1–S4 are made of two parts. The first part of the equation is applied when the charring depth of softwood (e. g. fir, pine) is  $\leq 16$  mm or the charring depth of hardwood (oak, ash) is  $\leq 8$  mm. The second part of the equation is applied when the charring depth of softwood (e. g. fir, pine) is  $> 16$  mm or the charring depth of hardwood (oak, ash) is  $> 8$  mm.

Wood has been treated with fire retarders before the fire if the determined electrical conductivity is  $\geq 0.1$  mS/cm and *vice versa* – wood has not been treated with fire retarders before the fire if the electrical conductivity is  $< 0.1$  mS/cm.

After the time of localised pyrolytic charring is predicted based on dependency of fire temperature against time (equation S5) (LST EN 1363 – 1:2000), the temperature of localised effect in a standard fire is calculated:

$$T = 345 \lg(8t + 1) + 20 \quad (S5)$$

where  $T$  – temperature in a standard fire, °C;  $t$  – predicted time of localised pyrolytic charring, min.

## General conclusions

1. The work shows that for wood combustion and charring not only species of wood, moisture content, treatment with fire retardant solutions but also the medium of combustion and charring, ways of extinguishing affect the mechanism of wood combustion and charring.



2. The results of the thermogravimetric analysis for natural pine and oak wood in different media (nitrogen and air) are substantially different. However, by nature they are rather similar when investigation is performed in the same gaseous media. In the nitrogen medium pyrolysis, oxidation and charring of individual components of wood (hemicellulose, cellulose and lignin) are taking place due to oxygen present in the chemical composition of wood and all processes continue up to the temperature of 1000 °C. In the air medium pyrolysis and oxidation of the three components of the identical natural wood ends after the temperature reaches ~500 °C.
3. In the air medium 6 exo-effects with maximums at the temperatures of (respectively for pine and oak wood) ~160 °C and ~170 °C, ~260 °C and ~330 °C, ~340 °C and ~460 °C, ~700 °C and ~640 °C, ~740 °C and ~670 °C, ~900 °C and ~930 °C are recorded in the DTA curve for pine and oak wood treated with BAK-1. The first 3 maximums are related to pyrolysis and oxidation of hemicellulose, cellulose and lignin, and the other 2 (of doublet type) – with the subsequent destruction of lignin and interaction of the fire retarder during formation of the char layer, during carbon oxidation and decomposition of the char layer. The last exo-effect observed shows further oxidation of carbon, which burns either completely or incompletely at the temperature of 1000 °C.
4. Based on the EDS study of the fracture surface in carbon residue resulting from natural pine and oak wood and treated with BAK-1 heated in nitrogen or air medium to the temperature of 400 °C, it can be stated that the chemical composition of carbon residue differs depending on the species of wood, fire retarder used and combustion medium. The higher values of C/O ratio when nitrogen as the combustion medium is used confirm shortage of elemental oxygen and subsequent prevailing of charring process. The SEM analysis shows that the fracture surface of such carbon residue resulting in the nitrogen medium is rough – it represents its decomposition and can be explained by oxygen emission. Whereas the fracture surface of carbon residue resulting in the air medium is smooth. The surface of carbon residue resulting from pine and oak wood treated with BAK-1 independent of the combustion medium additionally exhibits crystals of potassium salts which form the basis in the fire retarder.
5. The electrical capacitance of the medium composed of distilled water and ground char resulting from natural softwood heated for a different period of time is 100–1000 times lower and the electrical resistance is 10–100 lower than those of the media composed of distilled water and ground char resulting from softwood treated with kalium carbonate based fire retardant solutions heated for a different period of time. This allows determining whether before the fire the burnt building has or has not been properly treated with fire retardant solutions and what extinguishing ways have been used.
6. A new, more accurate method for predicting the temperature of localised effect in a standard fire has been created and it is based on measurement of electrical capacity, electrical capacitance, calorific value, depth and rate of charring.



---

## Priedai<sup>1</sup>

**A priedas.** Bendraautorių sutikimai teikti publikacijoje skelbtą medžiagą mokslo daktaro disertacijoje

**B priedas.** Autoriaus mokslinių publikacijų disertacijos tema kopijos

<sup>1</sup>Priedai pateikiami pridėtoje kompaktinėje plokštelėje

Andrejus JEFIMOVAS

STATYBINĖS MEDIENOS  
PIROLIZINIS ANGLĖJIMAS

Daktaro disertacija

Technologijos mokslai,  
medžiagų inžinerija (08T)

PYROLYTIC CHARRING OF TIMBER

Doctoral Dissertation

Technological Sciences,  
Materials Engineering (08T)

2015 05 15. 10, 25 sp. I. Tiražas 20 egz.  
Vilniaus Gedimino technikos universiteto  
leidykla „Technika“,  
Saulėtekio al. 11, 10223 Vilnius,  
<http://leidykla.vgtu.lt>  
Spausdino BĮ UAB „Baltijos kopija“  
Kareivių g. 13B, 09109 Vilnius